

---

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
Facultad de Ciencias Exactas



Departamento de Química

---

TESIS DOCTORAL

“Preparación y estudio de propiedades de especies  
moleculares conteniendo átomos de flúor”

---

Yanina Berrueta Martínez

Dirección

Prof. Dr. Dr. Carlos Omar Della Védova

---

La Plata – Argentina

Año 2016



Este trabajo de tesis doctoral fue realizado en el Centro de Química Inorgánica Dr. Pedro J. Aymonino, CEQUINOR (UNLP-CONICET), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Prof. Dr. Dr. Carlos Omar Della Védova.





*"Hay hombres que de su ciencia  
Tienen la cabeza llena;  
Hay sabios de todas menas,  
Mas digo sin ser muy ducho  
Es mejor que aprender mucho  
El aprender cosas buenas"*

*José Hernández*



## Agradecimientos

*La realización de esta Tesis es el resultado de la colaboración directa o indirecta de diversas personas e instituciones, a quienes les estaré por siempre profundamente agradecida.*

En primer lugar le quiero agradecer a quien dirigió este trabajo de Tesis doctoral, el Prof. Dr. Dr. Carlos O. Della Védova, por su motivación, por creer en mí y por alentarme constantemente. Le agradezco profunda y sinceramente el haber confiado en mí para realizar la estadía en la Universidad de Bielefeld, Alemania, y por haberme tenido siempre presente para formar parte de la cátedra de Química Inorgánica II. Le agradezco por haberme enseñado a escribir publicaciones, le agradezco sus numerosas correcciones e infinita paciencia. Pero por sobre todo, le agradezco el genuino cariño brindado desde el primer día.

Quiero agradecerle a la Prof. Dra. Rosana M. Romano por su compañía y ayuda en las medidas realizadas en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, Brasil, en las medidas de Raman y de matrices, y por las prósperas discusiones mantenidas.

Al Prof. Dr. Mauricio Erben le agradezco profundamente todas las discusiones enriquecedoras compartidas, personalmente o mediante correos electrónicos y por haber estado siempre presente brindando aportes claros y atinados. Le agradezco además las innumerables veces que me ayudó en el envasado de tubos al vacío, siempre desinteresadamente.

A la Prof. Dra. Sonia E. Ulic, por su cariño y ayuda en diferentes momentos. Por haber estado siempre dispuesta a ayudarme incondicionalmente. Por dirigir una cátedra de manera impecable, generando un ambiente de trabajo de compañerismo y amistad.

Le agradezco profundamente al Prof. Dr. Norbert W. Mitzel por su dirección en la Universidad de Bielefeld. Por haberme hecho sentir bienvenida, por su ayuda en el laboratorio y por las discusiones posteriores mantenidas. Por dirigir un grupo de trabajo de manera cordial y profesional, donde reina la camaradería.

A Yuri le agradezco sus enseñanzas teóricas, su buena onda y por sobre todo, su paciencia infinita.

A Christian R. le agradezco todo lo que me enseñó con respecto a las medidas de difracción de electrones en fase gaseosa, por hacerme sentir bienvenida en el laboratorio, por ponerle todas las pilas y alegría en cada trabajo. Por las cervezas compartidas, por su amistad y ayuda incondicional.

A Imran y a su familia, por el viaje compartido a la ciudad de Köln y por su amistad a través del tiempo y la distancia.

A Benedikt le agradezco su compañerismo en el laboratorio, su paciencia y las cenas compartidas.

A Roswitha por haberme ayudado con infinitos trámites y por su paciencia.

A Janek y Anja por su amistad, por haberme hecho sentir como en casa y a todos los becarios y técnicos del grupo del Prof. Mitzel, especialmente a Jan, Jan-H, Eugen, Martin, Daniel, Verena, Beate y Georg. Por todas las fiestas y cervezas compartidas, por haberme hecho sentir siempre cómoda y contenida en la Universidad de Bielefeld.

A todos los técnicos que nos ayudaron en las diferentes medidas realizadas en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, en Brasil. A Horacio por darnos una mano siempre, incluso cuando ya no formaba parte del personal de la línea TGM, por los desayunos compartidos y por la alegría transmitida. A William por su ayuda en las medidas y por su paciencia infinita. A Verônica por su asistencia en las medidas. A ella y a Renato, por su amistad, hospitalidad, por recibirnos en su

casa, invitarnos con comida típica Brasileira, enseñarnos a elegir frutas y compartir una salida hermosa en Campinas.

Al Prof. Dr. Reinaldo L. Cavasso Filho, por su ayuda incondicional y las discusiones mantenidas.

A la Prof. Dra. Patricia A. M. Williams y Prof. Dra. Evelina G. Ferrer por el entusiasmo y dedicación puestos en la dirección del proyecto de extensión “Aprendamos química de forma divertida”, por crear ese proyecto donde pude compartir mi entusiasmo por la química con adolescentes y niños, y por permitirme formar parte de él. También les agradezco esos mates ocasionales en sus laboratorios, las charlas mantenidas y por generar y compartir un ambiente cálido y alegre.

Al Prof. Dr. J. Raúl Grigera por las charlas compartidas, por su optimismo y enseñanzas. Por haberme regalado su obra “Notas sobre la preparación de Monografías y Tesis”, la cual resultó de mucha ayuda.

A todas las personas que integran el CEQUINOR: becarios, investigadores, técnicos, etc. Por su compañía diaria, aliento, mates, charlas, alegría, compañerismo, encuentros, etc.

A las secretarias, Cristina, Adriana y Celeste, por ayudarme en las diferentes compras y muy especialmente por todas las charlas compartidas.

A todos los técnicos que me ayudaron de diversas maneras, especialmente a Lito, Fernando, Néstor, Pablo y Cecilia.

A los chicos de la biblioteca: Antonela, Lucas, Mariana y Zuly, por hacerme un lugar siempre que lo necesité y por los mates compartidos. A Vanina muy especialmente por su compañerismo y su amistad, por todas las juntadas fuera y dentro del CEQUINOR, por siempre ponerle pilas y buena onda.

A Soledad, Luciana N., y Nadir, por compartir momentos muy alegres dentro y fuera del proyecto de extensión.

A Elizabeth y Christian, por haberme recibido siempre alegres en su laboratorio y por las charlas compartidas.

A todo el personal del “ex-liceo”. A Ricardo por haberme ayudado a instalar y desinstalar infinitas veces la impresora, por las charlas compartidas y por su alegría permanente. A Luciana T. por ayudarme siempre que la necesité y por las todas charlas compartidas. A Lorena, por haberme ayudado en las medidas de matriz y en la previa de las medidas. Por todas las charlas compartidas, por ser una buena compañera, una buena guía y una buena amiga. A Marcela le agradezco toda su ayuda brindada, los buenos mates, los buenos consejos, y, por ser, en cierta forma, la conexión a mis raíces. A Luciana J. le agradezco infinitamente todos los conocimientos que me transmitió, por haberme ayudado siempre, estando cerca o lejos, por los chistes compartidos que siempre me levantaron el ánimo y por su alegría contagiosa. A Eugenia le agradezco el entusiasmo que le pone día a día a todo lo que hace, porque es inspirador y contagioso. Le agradezco su amistad y las meriendas compartidas. A Yanina le agradezco su compañerismo y amistad, su ayuda en las medidas del Sincrotrón y en los laboratorios del CEQUINOR. Por ser mi compañera experimental y de discusiones, por estar al otro lado del teléfono siempre dispuesta a ayudarme a pesar de las distancias. A todas las chicas del LDT y CCC (Eugenia, Luciana, Marcela y Yanina) les agradezco sinceramente su amistad, y por haber hecho del lugar de trabajo un ambiente cálido, alegre y divertido. Porque salir del trabajo para juntarnos en otros ambientes (bares, cenas, patinadas, etc.) fue y será siempre genial. Las quiero muchísimo. Este trabajo no hubiera sido posible sin su ayuda y su contención.

A Angélica, Melina y a Luis, por haberme ayudado en mis primeros pasos. Por su amistad y compañerismo.

A Andrea por su amistad y ayuda en infinitos cálculos. Por las charlas compartidas y por el viaje increíble que compartimos en Amsterdam.

A todos mis compañeros de todas las cátedras de las que fui parte: especialmente a Eugenia T. por su compañerismo.

A mis compañeros de la Lic. en Química, Agus, Juanjo, Javi G., Javi L. y Bruno, por su amistad incondicional. Muy especialmente a Fiore, por ser una amiga de fierro y estar siempre presente.

A Sofi y a Noe, y al destino, que hizo que nos sentáramos juntas el primer día de clase de la facultad, y comenzáramos una amistad que sería infinita. Muchas gracias, porque verlas, aunque sea una vez cada dos meses, me llena el alma y el corazón.

A Aldi, por ser una fuente de inspiración, una trabajadora incansable y una amiga fiel. Por todos los térs compartidos y las charlas infinitas. Por trasmitirme una alegría constante.

A Darío y a Mauri, por estar siempre listos para compartir un mate, un partido de truco, una charla o unos mensajes. Por su amistad incondicional.

A Sole, Carla, Debo y Maru, por su amistad incondicional. Por construir una amistad que prevalece pese a la distancia y al tiempo.

A Laura, Vimac, Francesc y Siomar por haber hecho de mi estadía en Bielefeld algo increíble. Por su amistad y todos los momentos compartidos.

A Juli y Emi por el aguante en Toulouse y por su amistad. No hubiera sido lo mismo sin ustedes.

A María Inés Ojeda, por haberme trasmitido su pasión por la química, por acompañarme en mis primeros pasos. Porque no dudo, que, sin ella, hoy estaría haciendo otra cosa, en otra parte... Por ser además una mujer maravillosa, alegre y optimista. Mi deuda y agradecimiento para con ella serán eternos.

A Javier Blanco, por enseñarme a trabajar en el laboratorio y por confiar en mí. A Verónica por su guía y compañerismo.

A Alexandra Elbakyan, a quien no conozco, cuyo trabajo me ha dado la oportunidad de realizar este trabajo. Por crear Sci-Hub y por luchar por una ciencia libre y para todos. Es, realmente una fuente de inspiración. Ojalá todos algún día tengamos el coraje de oponernos a las reglas establecidas y de luchar por lo que creemos que es lo correcto.

A los albañiles que trabajaron en la Facultad de Ciencias Exactas y me cedieron muy amablemente un poco de arena para que pudiera realizar mis experimentos.

A todos los miembros de la Cruz Roja Francesa, especialmente a los que integran la Domiciliación Postal, por haberme enseñado tanto... Por mostrarme la realidad y permitirme aportar un pequeño granito de arena.

A mi familia del corazón: Mónica, Raúl, Flor, Nacho, Jaz y Valen, por estar siempre presentes pese a la distancia, por las charlas y las comidas, y, por sobre todo, por el amor y el cariño brindado desde el primer día.

A mi familia: a mis hermanas por ser increíbles mujeres, amigas y compañeras. A Copo por su alegría permanente y su ayuda incondicional. A mis papás por el ejemplo de lucha, por el aliento constante, por el amor infinito y la paciencia eterna. A Coli y a Luli por su fiel amistad y su cariño sincero.

A Pablo, por ser el amor de mi vida, el compañero perfecto, incondicional, en quien puedo apoyarme para no caer, en quien encuentro inspiración y a quien elijo día a día. A él le agradezco

el aguante y el empuje que le dio a este trabajo a través de sus palabras de aliento y su motivación constante, sobre todo, en la recta final, la cual fue, probablemente, la más dificultosa.

Finalmente agradezco al CONICET, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, a la Universidad Nacional de La Plata, a la Facultad de Ciencias Exactas, al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Campinas, Brasil, y a la Fundación Alemana de Investigación Científica por haber financiado este trabajo.

## ÍNDICE

Agradecimientos .....	7
1        Introducción y alcance .....	17
1.1      Presentación .....	17
1.2      Especies moleculares estudiadas en este trabajo .....	17
1.2.1    Compuestos fluorados .....	17
1.2.1.1   Aplicaciones e implicaciones medioambientales de los compuestos fluorados .....	18
1.2.1.2   Compuestos fluorados estudiados en este trabajo .....	20
1.2.2    Tiocianatos de alquilo .....	21
1.2.2.1   Aplicaciones de los tiocianatos de halometilo .....	21
1.2.2.2   Tiocianatos estudiados en este trabajo .....	21
1.3      Estudios realizados en este trabajo .....	22
1.3.1    Síntesis, aislamiento y caracterización .....	22
1.3.2    Estudio estructural .....	22
1.3.2.1   Estudio de las interacciones intermoleculares .....	23
1.3.2.1.1 Interacciones intermoleculares de tipo halógeno y calcógeno .....	24
1.3.3    Estudio fotoquímico utilizando radiación sincrotrón .....	24
1.4      Organización .....	25
1.5      Referencias .....	27
2        Materiales y métodos .....	33
2.1      Sistemas de vacío .....	33
2.2      Medidas espectroscópicas .....	34
2.2.1    Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	34
2.2.1.1   De muestras en fase vapor .....	34
2.2.1.2   De especies aisladas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas .....	35
2.2.1.2.1 Fotoquímica de matrices .....	35
2.2.2    Espectroscopia Raman .....	36
2.2.3    Espectroscopia ultravioleta-visible (Uv-vis) .....	36
2.3      Técnicas de difracción .....	36
2.3.1    Difracción de rayos-X a bajas temperaturas (DRX) .....	36
2.3.2    Difracción de electrones en fase gaseosa (DEG) .....	37
2.3.2.1   Resumen de los fundamentos teóricos .....	37

2.3.2.2	Diseño experimental.....	38
2.3.2.3	Difractómetro de electrones de la Universidad de Bielefeld .....	41
2.4	Estudios electrónicos y fotoquímicos mediante el empleo de radiación sincrotrón.....	42
2.4.1	Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, líneas de luz TGM y SGM .....	42
2.4.1.1	Espectrometría PEPICO y PEPIICO .....	42
2.4.1.2	Espectrometría de rendimiento total de iones .....	44
2.5	Cálculos computacionales .....	45
2.6	Referencias .....	47
3	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> C(O)OH.....	51
3.1	Resumen .....	51
3.2	Origen de la muestra .....	52
3.3	Cálculos computacionales .....	52
3.3.1	Monómero .....	52
3.3.2	Dímero .....	53
3.4	Espectro infrarrojo de la fase gaseosa .....	53
3.5	Espectro infrarrojo de matrices criogénicas, CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> C(O)OH en Ar (1:500).....	54
3.5.1	Irradiación con radiación UV-vis .....	55
3.6	Estructura cristalina.....	56
3.7	Estudio electrónico.....	59
3.7.1	Zona de valencia .....	59
3.7.1.1	Estudio de los mecanismos de foto-fragmentación .....	59
3.7.2	Zona de la capa cerrada .....	61
3.7.2.1	Espectros de rendimiento total de iones .....	61
3.7.2.2	Estudio de los mecanismos de foto-fragmentación .....	62
3.7.2.2.1	Espectros PEPICO .....	62
3.7.2.2.2	Espectros PEPIICO .....	65
3.8	Conclusiones.....	69
3.9	Información suplementaria .....	71
3.10	Referencias .....	77
4	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> C(O)Cl .....	79
4.1	Resumen.....	79
4.2	Síntesis.....	79
4.3	Cálculos computacionales .....	79
4.4	Espectro Infrarrojo .....	81



4.5	Estudio electrónico .....	82
4.5.1	Zona de valencia .....	82
4.5.1.1	Estudio de los mecanismos de foto-fragmentación .....	82
4.5.1.1.1	Perfil de energía .....	82
4.5.2	Zona de la capa cerrada .....	84
4.5.2.1	Espectros de rendimiento total de iones .....	84
4.5.2.1.1	Cl 2p .....	85
4.5.2.1.2	C 1s .....	86
4.5.2.1.3	O 1s .....	86
4.5.2.1.4	F 1s .....	87
4.5.2.2	Estudio de los procesos de foto-ionización .....	87
4.5.2.2.1	Espectros PEPICO .....	87
4.5.2.2.2	Espectros PEPIPICO .....	90
4.6	Conclusiones .....	95
4.7	Información suplementaria .....	97
4.8	Referencias .....	103
5	$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ .....	105
5.1	Resumen .....	105
5.2	Origen de la muestra .....	105
5.3	Cálculos computacionales .....	105
5.4	Estudio electrónico .....	106
5.4.1	Zona de la capa cerrada .....	106
5.4.1.1	Espectros de rendimiento total de iones .....	106
5.4.1.1.1	C 1s .....	107
5.4.1.1.2	O 1s .....	108
5.4.1.1.3	F 1s .....	108
5.4.1.2	Estudio de los mecanismos de foto-fragmentación .....	108
5.4.1.2.1	Espectros PEPICO .....	108
5.4.1.2.2	Espectros PEPIPICO .....	111
5.5	Conclusiones .....	115
5.6	Información suplementaria .....	117
5.7	Referencias .....	121
Conclusiones - Parte 1 .....		123
6	$\text{CH}_2\text{CISCN}$ , $\text{CCl}_3\text{SCN}$ y $\text{CCl}_2\text{FSCN}$ .....	127
6.1	Resumen .....	127

6.2	Síntesis.....	127
6.3	Cálculos computacionales .....	127
6.4	Estructura en fase gaseosa.....	130
6.5	Estructura cristalina.....	137
6.5.1	Interacciones intermoleculares de tipo halógeno y calcógeno .....	137
6.5.2	CH <sub>2</sub> ClSCN .....	137
6.5.3	CCl <sub>3</sub> SCN .....	138
6.5.4	CCl <sub>2</sub> FSCN .....	139
6.5.5	Comparación de las interacciones intermoleculares halógeno y calcógeno ....	140
6.6	Conclusiones.....	143
6.7	Información suplementaria .....	145
6.8	Referencias .....	153
7	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> C(O)F.....	155
7.1	Resumen.....	155
7.2	Síntesis.....	155
7.3	Cálculos computacionales .....	156
7.3.1	Estudio del monómero .....	156
7.4	Espectro UV/vis .....	158
7.5	Espectro Infrarrojo de la fase gaseosa .....	159
7.6	Hidrólisis .....	159
7.7	Espectro infrarrojo de matrices criogénicas, CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> C(O)F en Ar (1:300) .....	160
7.7.1	Annealing .....	161
7.7.1.1	Estudio estructural del dímero del FPFP .....	162
7.8	Espectro infrarrojo de matrices criogénicas, CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> C(O)F en Ar (1:1000) .....	163
7.8.1	Irradiación con radiación UV-vis .....	163
7.8.2	<i>Annealing</i> después de la fotólisis.....	163
7.9	Espectro Raman de la fase líquida.....	164
7.9.1	Espectro Raman depolarizado .....	165
7.10	Estructura en fase gaseosa.....	165
7.11	Estructura cristalina.....	166
7.11.1	Interacciones intermoleculares en estado sólido.....	167
7.11.1.1	Interacciones O···C.....	168
7.11.1.2	Interacciones C—F···F—C.....	168
7.11.1.3	Interacciones C—F···C=O.....	170
7.11.1.4	Interacciones O···F .....	170

7.12	Conclusiones .....	173
7.13	Información suplementaria .....	175
7.14	Referencias.....	185
8	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ .....	189
8.1	Resumen .....	189
8.2	Síntesis .....	189
8.3	Cálculos químico cuánticos .....	189
8.4	Espectro infrarrojo de la fase gaseosa .....	191
8.5	Estructura en fase gaseosa .....	192
8.6	Conclusiones .....	195
8.7	Información suplementaria .....	197
8.8	Referencias.....	205
9	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Br}$ y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{I}$ .....	207
9.1	Resumen .....	207
9.2	Síntesis .....	207
9.3	Cálculos químico cuánticos .....	207
9.3.1	Estudio conformacional de los halogenuros de perfluoropropanoilo .....	209
9.3.1.1	El rol de la deslocalización electrónica .....	210
9.4	Espectros FTIR .....	210
9.4.1	Estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$ en los halogenuros de perfluoropropanoilo .....	211
9.5	Estabilidad del BPFP e IPFP .....	213
9.5.1	BPFP.....	213
9.5.2	IPFP .....	213
9.6	Conclusiones .....	215
9.7	Información suplementaria .....	217
9.8	Referencias.....	219
	Conclusiones - Parte 2 .....	221
	Publicaciones derivadas de este trabajo .....	223



# 1 Introducción y alcance

---

## 1.1 Presentación

Para la realización de este trabajo de tesis doctoral se propusieron dos objetivos centrales. El primero fue el preparar, purificar y caracterizar especies covalentes pequeñas, y el segundo estudiar la naturaleza estructural y conformacional de las especies sintetizadas,<sup>1</sup> tendiendo a su empleo como sistemas modelo que van desde la química atmosférica<sup>2,3</sup> hasta utilizaciones como precursores de reactivos en estudios a realizarse en el sincrotrón de Campinas.

Se plantearon además los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar compuestos covalentes sencillos pertenecientes a familias químicas de los grupos representativos de la Tabla Periódica de los Elementos en especial con átomos de flúor (ver en especial la referencia citada sobre el refloreCIMIENTO de la química de flúor).<sup>4</sup>
- Aislar, purificar y caracterizar fisicoquímica y espectroscópicamente los productos sintetizados.
- Estudiar las propiedades estructurales y conformacionales de dichas sustancias.
- Estudiar las propiedades electrónicas de las especies moleculares mediante el empleo de radiación sincrotrón.
- Complementar los resultados experimentales con aquellos obtenidos utilizando cálculos ab initio y de la teoría de los funcionales de la densidad.

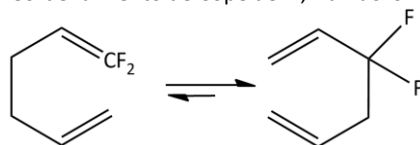
## 1.2 Especies moleculares estudiadas en este trabajo

### 1.2.1 Compuestos fluorados

El flúor es el elemento más electronegativo de la tabla periódica. Forma con el carbono el enlace simple (C-F) más fuerte de la química orgánica (105,4 kcal mol<sup>-1</sup>). La particularidad del enlace C-F puede ser atribuida a la significativa atracción electrostática entre F<sup>δ-</sup> y C<sup>δ+</sup> más que al enlace covalente clásico. La polarización del enlace C-F es responsable de modificaciones en la geometría de los hidrocarburos: Los ángulos H-C-H son más mayores

en el fluorometano ( $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $110,2^\circ$ ) que en el metano ( $\text{CH}_4$ ,  $109,5^\circ$ ), los cuales son menores que los que se encuentran en el difluorometano ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $113,8^\circ$ ).<sup>5</sup> Esto puede explicarse en términos de la hibridación del carbono central: el enlace C-F atrae los electrones “p” de la hibridación  $\text{sp}^3$  del carbono hacia el flúor, por lo que el carbono adquiriría una hibridación del tipo  $\text{sp}^2$ . De esta forma, los átomos de flúor prefieren unirse a un carbono con hibridación  $\text{sp}^3$  en vez de a un átomo de carbono con hibridación  $\text{sp}^2$ , lo que queda demostrado con el reordenamiento de Cope en el 1,1-difluoro-1,5-hexadieno (ver Esquema 1).<sup>6</sup>

**Esquema 1.** Reordenamiento de Cope del 1,1-difluoro-1,5-hexadieno.



Por los mismos motivos, el ángulo C–C–C es mayor en el caso de los alcanos fluorados ( $\text{C–CF}_2\text{–C}$ ,  $\approx 116^\circ$ ) que en el de los alcanos hidrogenados ( $\text{C–CH}_2\text{–C}$ ,  $\approx 111^\circ$ ). De esta forma, la fluoración de una cadena alquílica está relacionada con desórdenes conformacionales.

La participación de los átomos de flúor en conjugaciones es muy escasa, y sólo se ha detectado en casos en los que las especies presentan una carga positiva. La polarización del enlace C–F resulta en el aumento de la carga positiva localizada en el carbono, lo que en consecuencia disminuye la distancia C=O en las especies con fórmula general  $\text{R–C(O)–F}$ , donde R es una cadena alquílica. De esta forma, la estabilidad y la alta energía de los estiramientos C=O en los fluoruros de acilos se atribuyen a la estabilidad del enlace C–F y a la no-resonancia de los electrones de los átomos de flúor.

Como se mencionara en la sección anterior, el remplazo de átomos de hidrógeno por sus equivalentes de flúor resulta en grandes alteraciones de las propiedades físicas y químicas de los compuestos alquílicos. Esto ha quedado manifestado en la inversión de la distribución de carga en los anillos perfluorofenílicos: Así, los átomos de flúor pueden tener una gran influencia en las fuerzas inter- e intra-moleculares.<sup>7</sup>

En general, los compuestos fluorados tienen una actividad biológica similar o mayor a la de sus análogos no-fluorados, teniendo (los primeros) mayor resistencia a la degradación metabólica. Por ejemplo, la ciclodextrina es conocida por su capacidad de incrementar la biodisponibilidad de varios fármacos mediante sus propiedades anfífilas derivadas de sustituciones con grupos perfluorados.<sup>8</sup>

#### **1.2.1.1 Aplicaciones e implicaciones medioambientales de los compuestos fluorados**

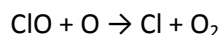
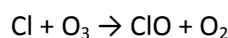
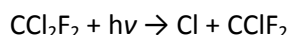
La alta estabilidad de los enlaces C–F, su resistencia térmica y su naturaleza hidrofóbica transforman a los compuestos perfluorados en candidatos muy deseados en una amplia gama de industrias.<sup>9,10</sup> Baterías, celdas de combustibles, agroquímicos y productos farmacéuticos encabezan una larga lista que incluye las diferentes áreas que explotan las características versátiles de estos compuestos.<sup>11</sup> Por otra parte, la liberación de estos

compuestos al medioambiente, la subsiguiente contaminación y el hecho de que sean bio-acumulables hace del estudio de los compuestos perfluorados un tema de interés global.

Los compuestos pertenecientes a la familia de los clorofluorocarbonos (CFC) se caracterizan por ser derivados de los hidrocarburos cuyos átomos de hidrógeno han sido sustituidos mayoritariamente por átomos de flúor y cloro. Éstos han sido empleados en diversas aplicaciones, principalmente en la industria de la refrigeración, de aislantes térmicos y de propelentes de aerosoles.

La estabilidad de los clorofluorocarbonos (CFC) permite que estas especies lleguen a la estratósfera, atravesando la tropósfera sin sufrir modificaciones. Allí, la radiación ultravioleta los foto-fragmenta, generando radicales cloro. Son ellos los que atacan a la capa de ozono formando ClO, lo que posteriormente genera más radicales Cl, como lo describe el Esquema 2 para el CFC-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ). Esta reacción en cadena logra atacar  $1.10^6$  moléculas de ozono por cada átomo de cloro generado.<sup>12,13,14</sup>

**Esquema 2.** Reacción en cadena de la destrucción de la capa de ozono iniciada por la fotofragmentación del CFC-12.



Hasta el momento, no se han encontrado fuentes naturales de ácidos perfluorocarboxílicos (APFCs, con fórmula general  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ), a excepción del ácido trifluoroacético ( $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ).<sup>15</sup> La explicación más simple hallada para su ubicuidad resulta en la existencia de precursores antropogénicos en la atmósfera, degradables en APFCs.<sup>16</sup>

Los alcoholes fluorados lineales, con fórmula  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , con  $n = 1, 3, 5, \dots$ ) son usados en una gran variedad de productos industriales, como pinturas, recubrimientos, polímeros, adhesivos, ceras, esmaltes y materiales electrónicos, cuya oxidación en la atmósfera iniciada con átomos de cloro resulta en la emisión de APFCs al medio ambiente.<sup>17</sup> Específicamente, estos compuestos han sido detectados en la atmósfera,<sup>18</sup> en tejidos animales y humanos,<sup>19</sup> en aguas ambientales<sup>20,21</sup> y en plantas de aguas residuales.<sup>22</sup> Su capacidad de bio-acumulación,<sup>23,24</sup> su larga vida y su naturaleza dañina para animales y humanos,<sup>17,25,26,27,28</sup> los ha transformado en compuestos de mucho interés para la comunidad científica.

El protocolo de Montreal de 1987 y sus sucesivas modificaciones generó un marco de control internacional sobre las emisiones de CFC. Las alternativas a los CFC, los hidrofluoroclorocarbonos (HCFC) e hidrofluorocarbonos (HFC) tienen la capacidad de detener la ruptura de la capa de ozono, debido a su menor tiempo de vida en la troposfera.<sup>29</sup> En particular, la foto-oxidación del HCFC-225ca ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ ) iniciada por átomos de cloro en la troposfera resulta en la producción de  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  con un rendimiento del 100%.<sup>30</sup>

El HFC236cb ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH}_2$ ) reacciona en condiciones atmosféricas generando el radical  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHO}$ , el cual puede evolucionar siguiendo dos reacciones; en presencia de oxígeno

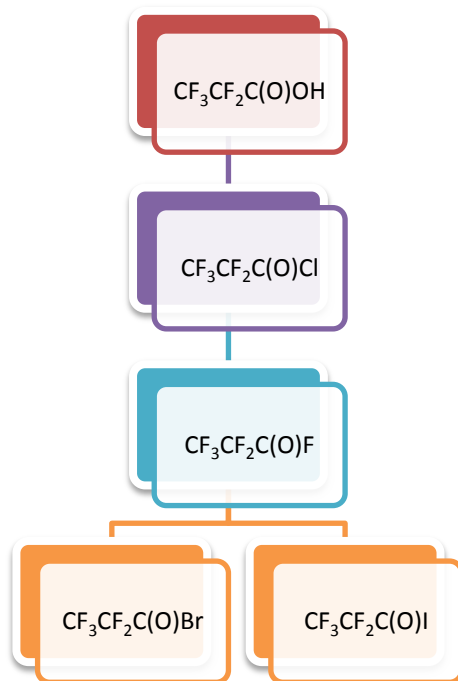
generando  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)F}$  (1%) y  $\text{H}_2\text{O}$ , y en ausencia del mismo mediante una reacción de descomposición liberando  $\text{CF}_3\text{CF}_2$  y  $\text{HC(O)F}$  (99%). Por analogía con el  $\text{CF}_3\text{C(O)F}$  se espera que el  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)F}$  se incorpore a las nubes de lluvia donde se hidrolizaría para generar  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)OH}$  (APFP).<sup>31</sup>

Dado que el rendimiento de la degradación del HFC-236cb en APFP es ínfimo (<1%) y que el HFC-236cb se produce y libera en pequeñas cantidades, se anticipa que la generación de APFP a partir del HFC-236cb en la atmósfera tendría un impacto ambiental despreciable. Por otra parte, los radicales  $\text{CF}_3\text{CF}_2$  son degradados a  $\text{COF}_2$ , el cual no implica un peligro ambiental.<sup>32</sup> Finalmente, el  $\text{HC(O)F}$  es hidrolizado para generar  $\text{HCOOH}$  y  $\text{HF}$ . Así, la degradación atmosférica del HFC-236cb pareciera carecer de inconvenientes medioambientales.<sup>31</sup>

### 1.2.1.2 Compuestos fluorados estudiados en este trabajo

En este trabajo de tesis doctoral se estudiaron los siguientes compuestos fluorados:  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)OH}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF(O)OC(O)CF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)F}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)Br}$  e  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)I}$ . El Esquema 3 resume la ruta de obtención de los halogenuros de perfluoropropanoilo con fórmula general  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)X}$ ,  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  e  $\text{I}$  a partir del ácido perfluoropropanoico ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)OH}$ ). El mismo, junto con el anhídrido trifluoroacético ( $\text{CF}_3\text{CF(O)OC(O)CF}_3$ ) son de naturaleza comercial. El  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)Cl}$  fue sintetizado, de manera equivalente al  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)Cl}$ , a partir del  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)OH}$ .

**Esquema 3.** Ruta de obtención de los halogenuros de perfluoropropanoilo a partir del ácido perfluoropropanoico.

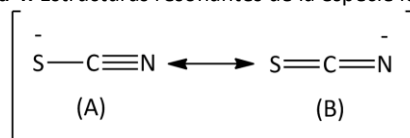




### 1.2.2 Tiocianatos de alquilo

Los tiocianatos orgánicos, especies moleculares con fórmula general RSCN, son muy interesantes para ser estudiados espectroscópicamente debido a las propiedades electrónicas del grupo funcional S-C=N, en el que no se esperan mayores reordenamientos electrónicos (dependiendo de la naturaleza del grupo R); mientras que el grupo iónico tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) debe ser considerado como una estructura promedio de las estructuras resonantes (A) y (B) mostradas en el Esquema 4.<sup>33,34</sup>

Esquema 4. Estructuras resonantes de la especie iónica  $\text{SCN}^-$ .



Se han reportado diferentes espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$  correspondientes a tiocianatos iónicos y orgánicos. Del análisis de los espectros RMN de  $^{15}\text{N}$  se desprende que tanto el ión ( $\text{SCN}^-$ ), así como el grupo funcional SCN tienen desplazamientos químicos característicos bien diferenciados entre sí.<sup>35,36,37,38,39</sup>

En general, los isotiocianatos (con fórmula general RNCS) son especies con menor energía, y por ello más estables, que sus isómeros tiocianatos (RSCN), razón por la que la que estos últimos suelen ser difíciles de aislar. Este hecho ha sido evidenciado recientemente durante la tiocianometilación de un intermediario de la síntesis del intervenolín,<sup>40</sup> durante la cual el tiocianato experimenta un reordenamiento para generar el correspondiente isotiocianato. Hasta el presente, algunos mecanismos de isomerización han sido estudiados y esclarecidos, este es el caso de los tiocianatos de bencilo y alquilo (especialmente el terbutilo), los cuales sufren un reordenamiento vía un mecanismo iónico en solución.<sup>41,42,43,44,45,46</sup>

#### 1.2.2.1 Aplicaciones de los tiocianatos de halometilo

Los tiocianatos juegan un papel importante como intermediarios de compuestos orgánicos y como biocidas.<sup>47,48</sup> En particular, el tiocianato de clorometilo,  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ , presenta excelentes propiedades anti-fúngicas, nematicidas y bactericidas, siendo utilizado como material de partida en la síntesis de pesticidas. Por ejemplo, es un compuesto intermediario en la síntesis del 2-(tiocianometiltio)-benzotiazol, un fungicida ampliamente utilizado en la industria del cuero.<sup>49,50</sup>

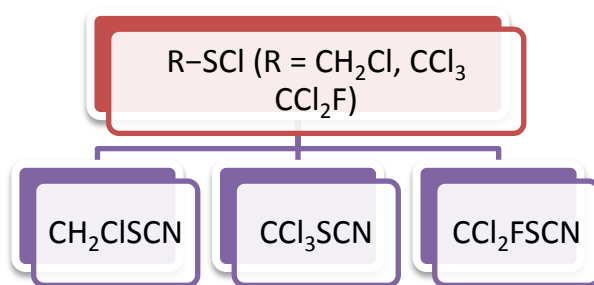
El tiocianato de triclorometilo,  $\text{CCl}_3\text{SCN}$ , es también un buen agente de control de plagas de insectos.<sup>51,52</sup>

Sin embargo, hasta el momento no han sido estudiadas las aplicaciones potenciales del tiocianato de diclorofluorometilo,  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$ . Para estas especies se encuentran reportados espectros IR y Raman experimentales, así como también estudios computacionales.<sup>53,54</sup>

#### 1.2.2.2 Tiocianatos estudiados en este trabajo

En este trabajo de tesis doctoral se estudiaron tres tiocianatos de halometilo,  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ ,  $\text{CCl}_3\text{SCN}$  y  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$ . La ruta de obtención de los mismos está detallada en el Esquema 5.

**Esquema 5.** Ruta de obtención de los tiocianatos de halometilo a partir del cloruro de sulfenilhalometilo correspondiente.



### 1.3 Estudios realizados en este trabajo

El estudio de cada especie molecular presentado en este trabajo de tesis doctoral se puede resumir en tres etapas generales, en primera instancia se realizó la síntesis química y aislamiento (o la adquisición comercial) del compuesto de interés, seguida por la caracterización espectroscópica y finalmente su estudio estructural y/o fotoquímico.

Las características de cada especie molecular estudiada (estabilidad, presión de vapor, número de conformeros coexistentes, etc.) fueron las que determinaron las técnicas por medio de las cuales esa especie pudo ser analizada. Así, solamente las especies estables y con presión de vapor (aproximadamente) menor de 100 Torr pudieron ser estudiadas fotoquímicamente utilizando radiación sincrotrón. De la misma manera, debido a la dificultad en la etapa de refinamiento, sólo las especies con un máximo de tres conformaciones coexistentes en fase gaseosa pudieron ser estudiadas mediante la técnica de difracción de electrones.

#### 1.3.1 Síntesis, aislamiento y caracterización

Como fuera mencionado, la síntesis de las especies moleculares estudiadas en esta tesis se llevó a cabo siguiendo los Esquemas 3 y 4 mediante la utilización de sistemas de vacío. El desarrollo experimental de la cada síntesis se encuentra detallado en los capítulos correspondientes.

El aislamiento de las especies moleculares obtenidas y la correspondiente caracterización se llevó a cabo mediante la técnica de destilación trampa a trampa y la adquisición de espectros infrarrojo en fase gaseosa, respectivamente.

#### 1.3.2 Estudio estructural

La estructura geométrica de una molécula afecta sus propiedades físicas y químicas. Más aún, el estudio de las propiedades conformacionales de especies moleculares simples permite mejorar el entendimiento de sistemas moleculares más complejos con interés biológico, donde las conformaciones de los grupos funcionales juegan un papel importante en la determinación de la actividad biológica.<sup>55,56,57</sup> Es por ello que el estudio estructural trasciende a la química básica.

La estructura de una molécula se encuentra caracterizada por sus distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros. Las distancias y los ángulos de enlace pueden ser estimados fácilmente utilizando modelos simples como radios covalentes, hibridación y la

teoría de repulsión de pares de electrones de valencia (VSEPR por sus siglas en inglés *valence shell electron pair repulsion*). Sin embargo, no existe modelo alguno que permita predecir la conformación u orientación relativa que adoptarán dos fragmentos alrededor de un enlace simple, por lo que la estructura tridimensional de una molécula, su simetría molecular, su momento dipolar y su reactividad química no pueden predecirse con certeza mediante la aplicación de modelos sencillos. Para ello es necesario realizar estudios experimentales o cálculos químico cuánticos. Las técnicas de análisis de difracción de electrones y de rayos X y la evaluación en conjunto de los resultados obtenidos a través de distintas espectroscopias: la vibracional (IR y Raman) y la UV/Vis proveen datos complementarios que brindan información para el estudio de las conformaciones.

A temperatura ambiente, las moléculas requieren de una cierta energía de rotación interna para variar la posición de átomos o grupos atómicos alrededor de los enlaces simples. Las barreras rotacionales son el resultado de la combinación de varios efectos, tales como efecto estérico<sup>58,59</sup> o repulsión de intercambio e interacciones entre orbitales de tipo hiperconjugación negativa,<sup>60,61</sup> entre otros.

El efecto estérico, energéticamente desfavorable, se opone al solapamiento de dos orbitales llenos. Por otra parte, la hiperconjugación negativa, energéticamente favorable, consiste en la transferencia parcial de electrones desde un orbital doblemente ocupado (o mejor aún, “casi doblemente ocupado”) hacia un orbital vacío (en realidad “casi vacío”). Los orbitales dadores de electrones pueden ser orbitales del tipo enlazantes (enlaces simples, dobles o triples) o no enlazantes (pares libres), mientras que los orbitales aceptores de electrones pueden corresponder a orbitales antienlazantes o bien a orbitales del tipo Rydberg.

En este trabajo de tesis doctoral se llevó a cabo la determinación experimental de las estructuras moleculares en fase cristalina y gaseosa, por medio de las técnicas de difracción de rayos X *in situ* y de difracción de electrones, respectivamente. En forma complementaria se realizaron medidas espectroscópicas (IR fase gaseosa, IR fase matriz y Raman líquido) y cálculos computacionales. En su conjunto, estas técnicas permitieron aclarar las estructuras moleculares en distintas fases, sus propiedades conformacionales y sus capacidades de interconversión.

El análisis estructural experimental fue complementado con un estudio computacional que utiliza el modelo de dador/aceptor de electrones, a través de cálculos de población utilizando Orbitales Naturales de Enlace (NBO). Esta aproximación ofrece una descripción orbital en término de enlaces químicos direccionados, orbitales internos (atómicos), orbitales de valencia (enlazantes), pares libres y orbitales antienlazantes. El modelo posibilita el análisis de la hiperconjugación negativa, efecto electrónico importante en la determinación de la estructura y conformación molecular.

#### **1.3.2.1 Estudio de las interacciones intermoleculares**

Áreas tales como el reconocimiento molecular, ingeniería cristalina, química supramolecular y el desarrollo de nuevos compuestos farmacéuticos dependen fundamentalmente de los avances en la comprensión de las interacciones intermoleculares.<sup>62</sup>

En este trabajo se presenta el estudio energético (computacional) y geométrico de distintas interacciones intermoleculares detectadas en la fase cristalina de las especies moleculares estudiadas. Entre las interacciones intermoleculares estudiadas, sobresalen las del tipo halógeno y calcógeno.

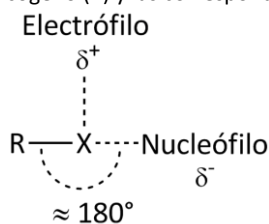
#### 1.3.2.1.1 Interacciones intermoleculares de tipo halógeno y calcógeno

Los átomos de halógenos son considerados como sitios de alta densidad electrónica debido a su alta electronegatividad. Consistentemente, estos átomos pueden participar de interacciones atractivas con carácter de dadores de electrones (nucleófilos). Sin embargo, la densidad electrónica en estos átomos está anisotrópicamente distribuida cuando el mencionado halógeno está unido covalentemente a uno o más átomos.<sup>63,64,65</sup> En la mayoría de los casos, en compuestos en los que un átomo de halógeno está involucrado en la formación de un enlace covalente, existe una región de alta densidad electrónica, que forma un cinturón ortogonal al enlace covalente, y una región de baja densidad electrónica (llamada agujero- $\sigma$ ). Esta región puede participar de interacciones atractivas (enlaces halógenos) conjuntamente con sitios ricos de electrones (nucleófilos).<sup>66</sup>

Similarmemente, los átomos de calcógenos enlazados covalentemente presentan una región electropositiva en la dirección del enlace, lo que significa que estos átomos también pueden interactuar con dadores de electrones formando enlaces no covalentes. Dada la analogía con los enlaces halógenos, estas interacciones intermoleculares reciben el nombre de enlaces calcógenos.<sup>67</sup>

El Esquema 6 representa la distribución anisotrópica de la densidad electrónica en los enlaces covalentes que involucran átomos halógenos/calcógenos.

**Esquema 6.** Distribución anisotrópica de la densidad electrónica alrededor de un enlace covalente en el que participa un átomo halógeno/calcógeno (X) y las correspondientes interacciones resultantes.



#### 1.3.3 Estudio fotoquímico utilizando radiación sincrotrón

Una parte de este trabajo de tesis doctoral está orientada al estudio de las propiedades electrónicas de especies perfluoradas en las zonas electrónicas internas (del carozo atómico) y de valencia (electrones externos). Ambos niveles electrónicos fueron estudiados mediante el empleo de radiación sincrotrón en el rango energético comprendido aproximadamente entre 10 y 1000 eV.

El estudio de la zona electrónica de valencia se centró en la detección e identificación de iones generados y en la subsiguiente elucidación de los mecanismos que los generan.

Los niveles electrónicos internos de las especies moleculares  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$  y  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  fueron estudiados mediante la adquisición de espectros

de rendimiento total de iones alrededor de los potenciales de ionización de los electrones 1s de los átomos de carbono, flúor y oxígeno. Para la molécula  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  se estudió, además, el nivel 2p del átomo de cloro.

Las transiciones resonantes que involucran la excitación de electrones internos puede conducir a la formación de especies catiónicas con una o más cargas, las cuales son detectables en los espectros de rendimiento total de iones. Diferentes mecanismos de desexcitación, como los de decaimiento Auger, explosión Coulómbica, disociación ultra rápida y fotofragmentación, fundamentan este fenómeno.<sup>68</sup>

Los mecanismos de fotofragmentación de las especies mencionadas fueron estudiados utilizando la técnica de espectrometría de masas de tiempo de vuelo mediante la adquisición de espectros de coincidencia de tipo PEPICO (Photoelectron Photoion Coincidence) y PEPIICO (Photoelectron Photoion Photoion Coincidence).

#### 1.4 Organización

El presente trabajo se organiza en dos partes. La primera parte contiene el estudio electrónica de tres especies perfluoradas:  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ . Por otro lado, la segunda parte presenta el estudio estructural de tres tiocianatos de halometilo ( $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ ,  $\text{CCl}_3\text{SCN}$  y  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$ ) y de cuatro halogenuros de perfluoropropanoilo ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Br}$  y  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{I}$ ).

Al final de cada parte se presentan las conclusiones pertinentes.



## 1.5 Referencias

---

- 1 Rzepa, H.S. The importance of being bonded. *Nature Chem.* **2009**, *1*, 510–512.
- 2 Sturges, W. T.; Wallington, T. J.; Hurley, M. D.; Shine, K. P.; Sihra, K.; Engel, A.; Oram, D. E.; Penkett, S. A.; Mulvaney, R.; Brenninkmeijer, C.A.M. A potent greenhouse gas identified in the atmosphere: SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>. *Science*. **2000**, *289*, 611–613.
- 3 Nielsen, O.J.; Nicolaisen, F.M.; Bacher, C.; Hurley, M.D.; Wallington, T.J.; Shine, K.P. Infrared spectrum and global warming potential of SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 1237–1240.
- 4 Roesky, H. A flourish of fluorine. *Nature Chem.* **2010**, *2*, 240.
- 5 Lien, P.Y.; You, R.M.; Hu, W.P. Theoretical Modeling of the Hydrogen Abstraction Reaction of Fluoromethane by Hydroxyl Radical. *J. Phys. Chem. A*. **2001**, *105*, 2391–2400.
- 6 Dolbier, W.R.; Alty, A.C.; Phansteil, O. Kinetic and stereochemical effects of a fluorine substituent on the Cope and the homodienyl 1,5-hydrogen shift rearrangements. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3046–3050.
- 7 Reichenbächer, K.; Süß, H.I.; Hulliger, J. Fluorine in crystal engineering- “the little atom that could”. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 22–30.
- 8 Peroche, S.; Parrot-Lopez, H. Novel fluorinated amphiphilic cyclodextrin derivatives: synthesis of mono-, di- and heptakis-(6-deoxy-6-perfluoroalkylthio)-β-cyclodextrins. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 241–245.
- 9 Holzapfel, W. Uses of fluorinated surfactants. *Fette. Seifen. Anstrichm.* **1966**, *68*, 837–842.
- 10 Hagmann, W.K. The many roles for fluorine in medicinal chemistry. *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 4359–4369.
- 11 Chopra, D.; Guru Row, T.N. Role of organic fluorine in crystal engineering. *CrystEngComm*. **2011**, *13*, 2175–2186.
- 12 Rowland, F.S. Stratospheric Ozone Depletion by Chlorofluorocarbons. *Ambio*. **1990**, *19*, 281–292.
- 13 Rowland, F.S. Stratospheric ozone in the 21st century: The chlorofluorocarbon problem. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 622–628.
- 14 Anderson, J.G.; Toohey, D.W.; Brune, W.H. Free Radicals Within the Antarctic Vortex: The Role of CFCs in Antarctic Ozone Loss. *Science*. **1991**, *251*, 39–46.
- 15 Frank, H.; Christoph, E. H.; Holm-Hansen, O.; Bullister, J. L. Trifluoroacetate in Ocean Waters. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 12–15.
- 16 Hurley, M.D.; Ball, J.C.; Wallington, T.J.; Anderson, M.P.S.; Ellis, D.A.; Martin, J.W.; Mabury, S.A. Atmospheric Chemistry of 4:2 Fluorotelomer Alcohol (CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH): Products and Mechanism of Cl Atom Initiated Oxidation. *J. Phys. Chem. A*. **2004**, *108*, 5635–5642.
- 17 Ellis, D. A.; Martin, J. W.; De Silva, A. O.; Mabury, S. A.; Hurley, M. D.; Sulbaek Andersen, M. P.; Wallington, T. Degradation of Fluorotelomer Alcohols: A Likely Atmospheric Source of Perfluorinated Carboxylic Acids. *J. Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 3316–3321.

- 
- 18 Ellis, D.A.; Mabury, S.A.; Martin, J.W.; Muir, D.C.G. Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. *Nature*. **2001**, *412*, 321-324
- 19 Moody, C.A.; Martin, J.W.; Kwan, W.C.; Muir, D.C.G.; Mabury, S.A. Monitoring Perfluorinated Surfactants in Biota and Surface Water Samples Following an Accidental Release of Fire-Fighting Foam into Etobicoke Creek. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 545-551.
- 20 Yamashita, N.; Kannan, K.; Taniyasu, S.; Horii, Y.; Petrick, G.; Gamo, T. A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Mar Pollut Bull.* **2005**, *51*, 658-68.
- 21 So, M.K.; Miyake, Y.; Yeung, W.Y.; Ho, Y.M.; Taniyasu, S.; Rostkowski, P. Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China. *Chemosphere*. **2007**, *68*, 2085-2095.
- 22 Zhang, C.; Yan, H.; Li, F.; Zhou, Q. Occurrence and fate of perfluorinated acids in two wastewater treatment plants in Shanghai, China. *Environ Sci Pollut Res.* **2015**, *22*, 1804-1811.
- 23 Martin, J.W.; Mabury, S.A.; Solomon, K.R.; Muir, D.C.G. Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Tox. Chem.* **2003**, *22*, 189-195.
- 24 Martin, J.W.; Mabury, S.A.; Solomon, K.R.; Muir, D.C.G. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Tox. Chem.* **2003**, *22*, 196-204.
- 25 U.S. Environmental Protection Agency. Preliminary risk assessment of the developmental toxicity associated with exposure to perfluorooctanoic acid and its salts, Office of Pollution Prevention and Toxics, Risk Assessment Division, **2003**.
- 26 Berthiaume, J.; Wallace, K.B. Perfluorooctanoate, perfluorooctanesulfonate, and N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol; peroxisome proliferation and mitochondrial biogenesis. *Toxicol. Lett.* **2002**, *129*, 23-32.
- 27 Upham, B.L.; Deocampo, N.D.; Wurl, B.; Trosko, J.E.. Inhibition of gap junctional intercellular communication by perfluorinated fatty acids is dependent on the chain length of the fluorinated tail. *Int. J. Cancer.* **1998**, *78*, 491-495.
- 28 Biegel, L.B.; Hurtt, M.E.; Frame, S.R.; Connor, J. O.; Cook, J.C. Mechanisms of extrahepatic tumor induction by peroxisome proliferators in male CD rats. *Toxicol. Sci.* **2001**, *60*, 44-55.
- 29 Scientific Assessment of Ozone Depletion: **1991**; World Meteorological Organization Global Research and Monitoring Project Report No. 25; World Meteorological Organization: Geneva, Switzerland, **1992**.
- 30 Tuazon, E.C.; Atkinson, R. Tropospheric Reaction Products and Mechanisms of the Hydrochlorofluorocarbons 141b, 142b, 225ca, and 225cb. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 2306-2313.
- 31 Møgelberg, T.E.; Sehested, J.; Tyndall, G.S.; Orlando, J.J.; Fracheboud, J.-M.; Wallington, T.J. Atmospheric Chemistry of HFC-236cb: Fate of the Alkoxy Radical  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHO}$ . *J. Phys. Chem. A*. **1997**, *101*(15), 2828-2832.



- 
- 32 Møgelberg, T.E.; Feilberg, A.; Giessing, A.M.B.; Sehested, J.; Bilde, M.; Wallington, T.J.; Nielsen, O. J. Atmospheric Chemistry of HFC-236cb: Spectrokinetic Investigation of the  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHO}_2$  Radical, Its Reaction with NO and  $\text{NO}_2$ , and the Fate of the  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHO}$  Radical. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17386–17393.
- 33 Bangher, A.; Guy, R. G.; Pichot, Y.; Sillence, J. M.; Steel, C. J.; Swinburne, F. J.; Tamiatti, K. Pseudohalogen chemistry. Part 12. NMR and IR studies of substituent effects in 4-substituted thiocyanatobenzenes. *Spectrochim. Acta A.* **1995**, *51*, 1703–1713.
- 34 Butt, N.; Guy, R. G.; Swinburne, F. J. Pseudohalogen chemistry. Part 13. NMR and IR studies of substituent effects in 3- and 3,5-substituted thiocyanatobenzenes. *Spectrochim. Acta A.* **1995**, *51*, 1715–1724.
- 35 Chemistry, and Biochemistry of Thiocyanic Acid and its Derivatives, Newman, A. A. Ed. Academic Press, London, **1975**.
- 36 Vaes, J.; Chabanel, M.; Martin, M. L. Ionic interactions in lithium thiocyanate solutions. Nitrogen-15 and lithium-7 nuclear magnetic resonance studies. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 2420–2423.
- 37 Kargol, J. A.; Crecely, R. W.; Burmeister, J. L. Carbon-13 nuclear magnetic resonance study of coordinated thiocyanate, selenocyanate, and cyanate. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2532–2535.
- 38 Pregosin, P. S.; Streit, H.; Venanzi, L. M.  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$  and  $^{195}\text{Pt}$  NMR studies of thiocyanate complexes. *Inorg. Chim. Acta.* **1980**, *38*, 237–242.
- 39 Maciel, G. E.; Beatty, D. A. Carbon-13 Magnetic Resonance Study of Alkyl Cyanides, Isocyanides, Isocyanates, and Isothiocyanates. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 3920–3924.
- 40 Abe, H.; Kawanda, M.; Inoue, H.; Ohba, S.; Nomoto, A.; Watanabe, T.; Shibasaki, M. Synthesis of Intervonin, an Antitumor Natural Quinolone with Unusual Substituents. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2124–2127.
- 41 Iliceto, A.; Fava, A.; Mazzucato, U.; Rosseto, O. Thiocyanates and Isothiocyanates. III. Kinetics and Mechanism of Benzhydryl Thiocyanates Isomerization. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2729–2734.
- 42 Fava, A.; Iliceto, A.; Ceccon, A.; Koch, P. Isomerization and Isotopic Exchange of 4,4'-Dimethylbenzhydryl Thiocyanate in Acetonitrile. Partition of Electron-Deficient Intermediates between Thio- and Isothiocyanate. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1045–1049.
- 43 Fava, A.; Iliceto, A.; Bresadola, S. Ambident Reactivity of Thiocyanate Ion. Thiocyanate Ion Catalysis in the Isomerization of Organic Thiocyanates. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4791–4794.
- 44 Loos, R.; Kobayashi, S.; Mayr, H. Ambident Reactivity of the Thiocyanate Anion Revisited: Can the Product Ratio Be Explained by the Hard Soft Acid Base Principle? *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14126–14132.
- 45 Smith, P. A. S.; Emerson, D. W. The Isomerization of Alkyl Thiocyanates to Isothiocyanates. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3076–3082.

- 
- 46 Koch, R.; Wentrup, C. Rearrangements of Acyl, Thioacyl, and Imidoyl (Thio)cyanates to Iso(thio)cyanates, Acyl Iso(thio)cyanates to (Thio)acyl Isocyanates, and Imidoyl Iso(thio)cyanates to (Thio)acyl Carbodiimides,  $RCX-NCY$   $RCY-NCX$   $RCY-XCN$  ( $X$  and  $Y = O, S, NR'$ ). *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1802–1810.
- 47 Erian, A. W.; Sherif, S. M. The Chemistry of Thiocyanic Esters. *Tetrahedron.* **1999**, *55*, 7957–8024.
- 48 Magnus, P. D. Recent developments in sulfone chemistry. *Tetrahedron.* **1977**, *33*, 2019–2045.
- 49 Muthusubramanian, L.; Mitra, R. B.; Rajkumar, S.; Sundara Rao, V. S. Convenient synthesis of (thiocyanomethyl)-thio heteroaromatics as antifungal agents. *J. Chem. Tech. Biotech.* **1998**, *72*, 164–168.
- 50 Muthusubramanian, L.; Mitra, R. B. Efficient synthesis of chloromethylthiocyanate for use in fungicide production. *J. Soc. Leather Tech. Chem.* **2003**, *87*, 115.
- 51 Olin, J. F.; Mich, G. I. U.S. Patent 278, 955, Mar 27, **1952**.
- 52 Lukes, G. E. U.S. Patent 3, 361, 621, May 31, **1963**.
- 53 Crowder, G. A. Infrared Spectrum of Chloromethyl Thiocyanate. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 3080–3081.
- 54 Crowder, G. A. Raman Spectrum of Chloromethyl Thiocyanate. *Spectrosc. Lett.* **1986**, *19*, 713–719.
- 55 Maçôas, E. M. S.; Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Fausto, R.; Räsänen, M. Internal Rotation in Propionic Acid: Near-Infrared-Induced Isomerization in Solid Argon. *J. Phys. Chem. A.* **2005**, *109*, 3617–3625.
- 56 Bhabha, G.; Lee, J.; Ekiert, D.C.; Gam, J.; Wilson, I.A.; Dyson, H.J.; Benkovic, S.J.; Wright, P.E. A dynamic knockout reveals that conformational fluctuations influence the chemical step of enzyme catalysis. *Science.* **2011**, *332*, 234–238.
- 57 Hogg, P.J. Disulfide bonds as switches for protein function. *Trends Biochem. Sci.* **2003**, *28*, 210–214.
- 58 Wiesskopf, V. F. Of atoms, mountains, and stars: a study in qualitative physics. *Science.* **1975**, *187*, 605–612.
- 59 Badenhop, J. K.; Weinhold, F., Natural steric analysis of internal rotation barriers. *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *72*, 269–280.
- 60 Weinhold, F. A new twist on molecular shape. *Nature.* **2001**, *411*, 539–541.
- 61 Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. Natural population analysis. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- 62 Duarte, J. R.; Sosa, G. L. Nature of halogen bonding. A study based on the topological analysis of the Laplacian of the electron charge density and an energy decomposition analysis. *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 2035–2041.
- 63 Metrangolo, P.; Resnati, G. Halogen Bonding. Fundamentals and Applications. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- 64 Murray, J. S.; Lane, P.; Politzer, P. Expansion of the  $\sigma$ -Hole Concept. *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 723–729.

- 
- 65 Politzer, P.; Murray, J. S.; Clark, T. Halogen Bonding and Other  $\sigma$ -Hole Interactions: A Perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11178–11189.
- 66 Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimägi, A.; Resnati, G.; Terraneo G. The Halogen Bond. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478–601.
- 67 Wang, W.; Ji, B.; Zhang, Y. Chalcogen Bond: A Sister Noncovalent Bond to Halogen Bond. *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 8132–8135.
- 68 Hanson, D. M. Chemistry Induce by Core Electron Excitation. *Adv. Chem. Phys.* **1990**, *77*, 1-38.



# 2

## Materiales y métodos

---

### 2.1 Sistemas de vacío

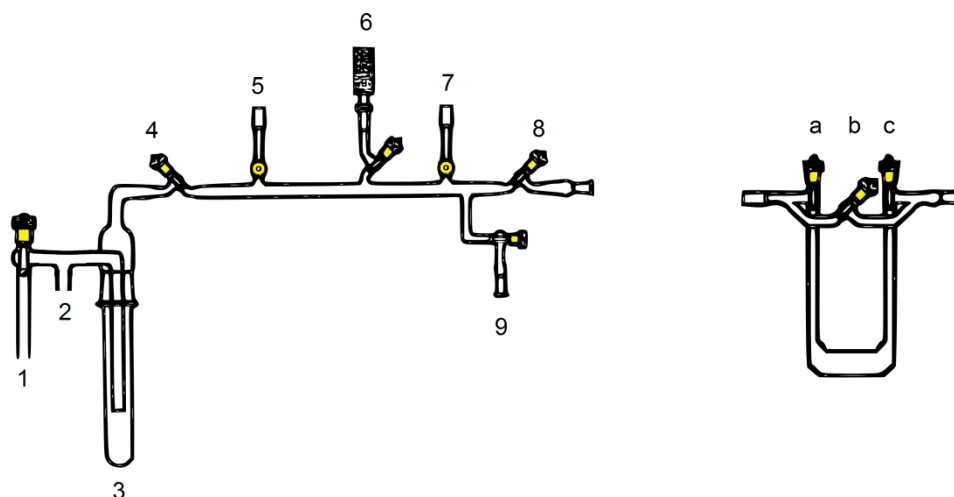
La utilización de técnicas de vacío permite la manipulación de especies gaseosas y/o de líquidos/sólidos con alta presión de vapor, siendo de gran utilidad cuando se trabaja con compuestos sensibles en condiciones normales de presión, temperatura y/o humedad o bien con especies de gran toxicidad, ya que es posible mantener a las especies estudiadas al abrigo de las condiciones externas.

Diferentes líneas de vacío, cuyos diseños están basados en la concepción de Wilhelm Johann Schlenk,<sup>1</sup> fueron utilizadas en el desarrollo experimental de este trabajo de tesis doctoral. La Figura 1 presenta un esquema de la línea de vacío que se encuentra en el laboratorio de gases del CEQUINOR. Esta línea está construida mediante tubos de vidrio Pyrex de distintos diámetros con la que se alcanza un vacío de hasta  $10^{-2}$  Torr a través de una bomba mecánica de vacío (2). Una trampa de residuos (3) es sumergida en nitrógeno líquido, cuando la bomba mecánica está en funcionamiento, con el objetivo de condensar y atrapar sustancias de manera que éstas no lleguen a la bomba y eventualmente puedan dañarla. Una llave Young (4) conecta a la bomba de vacío con el cuerpo principal de la línea, el cual consta de cuatro conexiones, dos con conectores estándares machos (5 y 7) y dos con conectores estándares hembras (8 y 9), las cuales, de no usarse, se mantienen cerradas. El control de la presión de trabajo se lleva a cabo con un manómetro (6). Finalmente, la línea de vacío consta de una llave Young (1) que permite la presurización de una parte la línea (1-4), con el objetivo de poder retirar fácilmente la trampa de residuos.

La línea de vacío fue utilizada en el desarrollo de este trabajo de tesis doctoral con diferentes objetivos: lograr la separación y el aislamiento de diversas especies mediante la técnica de destilación trampa a trampa<sup>2</sup> y el subsiguiente envasado al vacío, el llenado de celdas para la posterior adquisición de espectros, entre otros.

La Figura 1 presenta también un esquema de las trampas en “U”, accesorios diseñados para ser conectados a la línea de vacío ampliamente utilizadas en este trabajo. Las mismas

cuentan con dos conexiones estándares (a y c) y un puente (b). Una de las principales aplicaciones de estas trampas es la utilización en destilaciones trampa a trampa.<sup>2</sup>



**Figura 1.** Izquierda: representación de la línea de vacío del laboratorio de gases del CEQUINOR, derecha: representación de una trampa en "U".

## 2.2 Medidas espectroscópicas

### 2.2.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

#### 2.2.1.1 De muestras en fase vapor

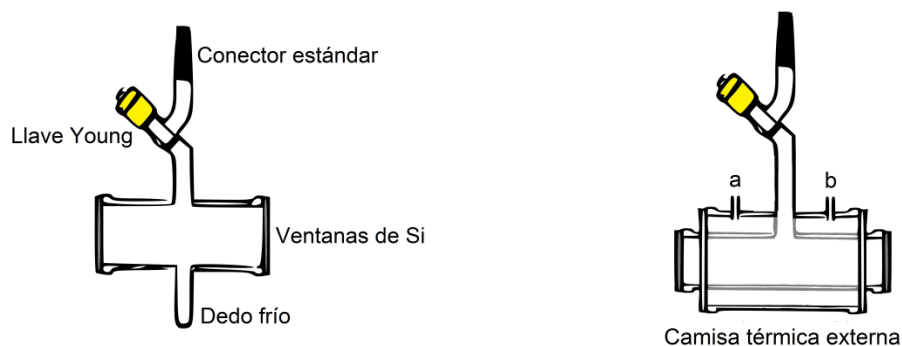
En los laboratorios del CEQUINOR se utilizaron los espectrómetros FTIR Bruker Equinox 55 y Nicolet™ 6700 para llevar a cabo las obtenciones de los espectros FTIR. Por otro lado, en la Universidad de Bielefeld se empleó un espectrómetro FTIR Bruker Alpha. En los tres casos, se consiguieron espectros FTIR en el rango comprendido entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ .

En las medidas de espectros FTIR (CEQUINOR) de muestras en fase vapor a temperatura ambiente se utilizó una celda con ventanas de silicio de 0,5 mm de espesor y un camino óptico de 10 cm, la cual cuenta con un conector esmerilado estándar mediante el cual la celda puede acoplarse a una línea de vacío, una llave Young que permite el/la ingreso/salida de muestra a/de la celda y un dedo frío, cuya finalidad es conseguir mediante su enfriamiento externo que una muestra poco volátil ingrese a la celda (ver Figura 2).

La celda utilizada en la Universidad de Bielefeld para la adquisición de espectros FTIR es similar a la presentada Figura 2, diferenciándose de la misma al estar conectada permanentemente a una línea de vacío y carecer de un conector estándar.

Para las medidas de espectros FTIR de muestras en fase vapor a diferentes temperaturas se utilizó una celda, similar a la antes descrita, que posee una camisa térmica externa. Esta camisa cuenta con dos aperturas (a y b) las cuales permiten el calentamiento de la misma y en consecuencia el calentamiento de la muestra. Para el calentamiento de la camisa térmica

externa se procedió al llenado de la misma con glicerina a temperaturas elevadas la cual se fue enfriando paulatinamente a medida que se fueron adquiriendo diferentes espectros. La temperatura fue registrada al momento de la toma de los mismos mediante un termómetro electrónico digital cuyo sensor fue ingresado por una de las aperturas de la camisa (ver Figura 2).



**Figura 2.** Representación de las celdas utilizadas para la toma de espectros FTIR en el CEQUINOR. Izquierda: para medidas a temperatura ambiente, derecha: para medidas a diferentes temperaturas.

#### 2.2.1.2 De especies aisladas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas

La espectroscopia infrarroja asociada a la técnica de aislamiento de matrices resulta de mucha utilidad para el estudio vibracional de especies moleculares (estables e inestables) y para el análisis de equilibrios conformacionales ya que las bandas de absorción de un espectro infrarrojo de matrices a temperaturas criogénicas son generalmente muy angostas debido a la ausencia de estructura rotacional posibilitando la resolución de bandas que en otras condiciones (fase gaseosa o líquida) estarían solapadas. En este contexto, debido a la dilución de la muestra (generalmente entre 1:300 y 1:1000) la posibilidad de reacciones entre las especies estudiadas son prácticamente inexistentes.

En este trabajo de tesis doctoral se utilizó argón como gas inerte en los experimentos de aislamiento de matrices. Las soluciones de gases a estudiar fueron depositadas en una ventana de CsI a 10-15 K mediante la técnica de deposición pulsada.<sup>3,4,5</sup> Un sistema criogénico de ciclo cerrado (SHI-APD Cryogenics, modelo DE-202) acoplado a un compresor de Helio (HC-2D-1) permitió alcanzar las bajas temperaturas (10-15 K). Los espectros FTIR fueron adquiridos con un espectrómetro Nicolet Nexus 670 con detector MCTB y separador de haz de KBr en el rango de 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución espectral de 0,125  $\text{cm}^{-1}$ . Estos experimentos fueron realizados en nuestro laboratorio del CEQUINOR.

##### 2.2.1.2.1 Fotoquímica de matrices

Mediante la fotoquímica de especies aisladas en matrices de gases inertes a bajas temperaturas es posible obtener información sobre los canales de fotoevolución de las especies estudiadas.

De esta manera, y gracias a las condiciones experimentales antes descritas, se puede conseguir el aislamiento y la caracterización conformacional de especies inestables.<sup>6,7</sup> Asimismo, fenómenos como el de la isomería constitucional y randomización (interconversión rotacional) han sido observados como consecuencia de la irradiación de matrices.<sup>8</sup>

Las experiencias de fotoquímica se realizaron irradiando la matriz con una lámpara de arco de Hg-Xe Spectra-Physics modelo 69920 con una potencia variable que alcanza los 1000 W en el rango de longitudes de onda de 200–800 nm. Con el fin de absorber las radiaciones infrarrojas y evitar el calentamiento de la matriz, se colocó entre la misma y la lámpara, un filtro de agua de 20 cm de longitud.

### 2.2.2 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de fase líquida fueron adquiridos en el CEQUINOR utilizando un equipo Raman modelo Horiba Jobin Yvon T64000 acoplado a un microscopio confocal con detección CCD (detector de carga acoplada). Para estas medidas se utilizó la excitación un láser de argón de 514,5 nm de longitud de onda. Las calibraciones fueron realizadas con la banda de  $459\text{ cm}^{-1}$  del  $\text{CCl}_4$ .

Para el registro de los espectros las muestras fueron envasadas al vacío en tubos de vidrio.

### 2.2.3 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Para la toma de los espectros UV-Vis de fase gaseosa se utilizó un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-2600 con un monocromador Lo-Ray-Ligh y un detector fotomultiplicador R-98, perteneciente al CEQUINOR.

Los espectros UV-Vis estudiados en este trabajo presentan una resolución de 0,01 nm y están comprendidos en el rango de longitudes de onda de entre 200 y 800 nm.

La celda utilizada para la adquisición de estos espectros es semejante a la presentada en la Figura 2 con ventanas de cuarzo en lugar de ventanas de silicio.

## 2.3 Técnicas de difracción

### 2.3.1 Difracción de rayos-X a bajas temperaturas (DRX)

La técnica de cristalización *in situ* permite el estudio de estructuras cristalinas de especies líquidas y/o inestables a temperatura ambiente.<sup>9</sup>

Las muestras estudiadas fueron envasadas al vacío en un capilar muy delgado de aproximadamente 0,5 mm de diámetro. La cristalización de la muestra fue obtenida *in situ* enfriando primeramente la muestra en el capilar de vidrio a una temperatura cercana al punto de fusión estableciendo así un equilibrio líquido-sólido.

Mediante la utilización de un microscopio acoplado al difractómetro de rayos-X fue posible seleccionar un pequeño cristal, que posteriormente se funde (mediante la utilización de un cable de cobre como fuente de calor) al calentar localmente la muestra. Mediante un lento enfriamiento subsecuente de la muestra, a razón de -44 K/hora hasta alcanzar los 100 K, se consiguió que un monocristal de  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$  ocupara toda la zona interna del capilar. A 100



K se tomaron las medidas difracción de rayos-X. En el caso del  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , el monocristal fue obtenido a 180 K, y las medidas de difracción de rayos-X fueron obtenidas a 156 K.

La información cristalográfica de ambos compuestos fluorados fue alcanzada mediante un difractómetro Agilent Super Nova en la Universidad de Bielefeld utilizando radiación  $\text{K}\alpha$  de Molibdeno mediante un monocromador de grafito ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). La estructura fue resuelta empleando los métodos directos utilizando Olex2<sup>10</sup> y posteriormente utilizando el paquete SHELX-97<sup>11</sup>.

Los datos cristalográficos de las estructuras obtenidas fueron depositados en el Centro de Datos Cristalográficos de Cambridge (CCDC por sus siglas en inglés *Cambridge Crystallographic Data Centre*) con códigos CCDC número 1440620 y 1471202, para el  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$  y  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , respectivamente.

### 2.3.2 Difracción de electrones en fase gaseosa (DEG)

La técnica de difracción de electrones en fase gaseosa constituye un método físico directo para el análisis de todos los parámetros estructurales, siendo su principal aplicación la determinación de la geometría molecular.

Esta técnica es una de las dos herramientas experimentales para la determinación de estructuras moleculares en fase vapor y se complementa con la espectroscopia infrarroja y de microondas de alta resolución, con el empleo de difracción de rayos-X y de neutrones y subsecuente complementación de cálculos químico cuánticos.

#### 2.3.2.1 Resumen de los fundamentos teóricos

Cuando un haz de electrones intersecta un haz de moléculas gaseosas, éstos son desviados de su dirección original. La intensidad relativa del haz de electrones difractado es función del ángulo de difracción. Asimismo, la dependencia angular de la intensidad de la difracción está determinada por la estructura molecular del gas estudiado. De esta manera, la distribución angular de la intensidad de difracción provee las bases para la determinación de la estructura molecular.

La distribución radial experimental puede ser considerada como un espectro de distancias internucleares intramolecular. La contribución de un par atómico aparece como un pico ancho cuya posición está determinada por la distancia internuclear y cuyo ancho medio está determinado por la amplitud vibracional media. El área debajo de un máximo es proporcional a  $n_{ij}Z_iZ_j/r_{ij}$ , donde  $r_{ij}$  es la distancia internuclear entre los átomos i y j,  $n_{ij}$  es la cantidad de veces que la distancia  $r_{ij}$  está presente en la molécula, y  $Z_i/Z_j$  es el número atómico de los átomos i/j, respectivamente.

Resulta conveniente definir los diferentes parámetros determinados mediante esta técnica:

$r_a$ : es un parámetro operacional sin significado físico definido, el cual consiste en la distancia internuclear efectiva en la expresión de la contribución molecular en las intensidades de difracción electrónicas.

$r_g$ : distancia de enlace promedio (o distancia internuclear promedio) a la temperatura T.

$r_e$ : distancia de equilibrio entre las posiciones nucleares atómicas correspondientes al mínimo de energía potencial.

### **2.3.2.2 Diseño experimental**

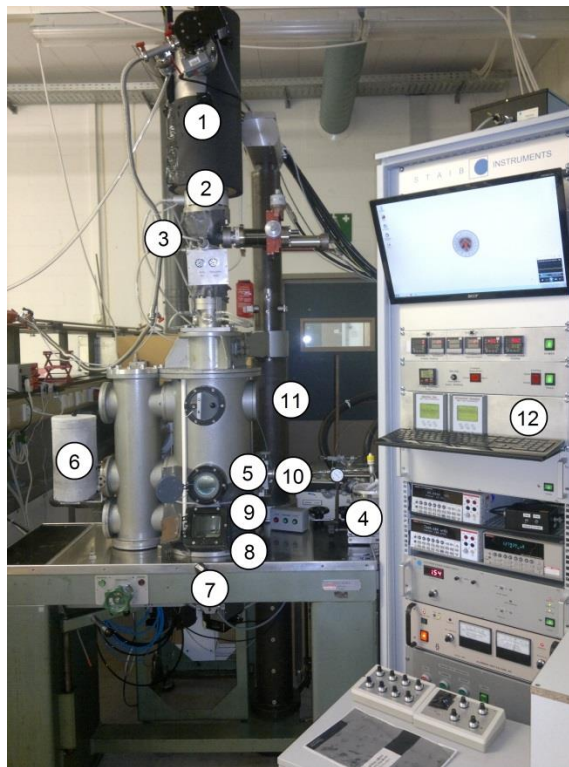
La Figura 3 muestra el difractómetro de electrones perteneciente a la Universidad de Bielefeld, el cual fuera utilizado en el desarrollo experimental de este trabajo de tesis doctoral. A continuación se describen sus principales partes y el funcionamiento de las mismas.

El haz de electrones “monocromático”, con una longitud de onda bien definida, es producido en la cámara de electrones por un generador de electrones (1) mediante un cátodo que consiste en un filamento de tungsteno. Los electrones son emitidos térmicamente y luego acelerados por el potencial anódico. Los electrones acelerados dejan el generador de electrones a través de un agujero en el centro del ánodo, siendo enfocados mediante la utilización de lentes magnéticas (2).

La cámara de electrones ( $10^{-9}$  mbar) está separada de la cámara de difracción mediante una válvula neumática (3) ( $10^{-6}$  Torr).

La longitud de onda del haz electrónico está determinada por el potencial de aceleración, el cual a su vez, está determinado por varios factores, de los cuales algunos no pueden ser medidos directamente. Así, el potencial de aceleración, y en consecuencia la longitud de onda, son comúnmente calibrados mediante la obtención de patrones de difracción de gases moleculares con distancias internucleares bien conocidas.

Generalmente, los experimentos de difracción de electrones en fase gaseosa son llevados a cabo a la menor temperatura a la cual la presión de vapor de la muestra resulte apreciable (4) (ver en más detalle en la Figura 4). Dado que el haz de electrones impacta con el haz molecular cuando este último sale del inyector (5), la temperatura a la cual se desarrolla el proceso de difracción es equivalente a de la temperatura del inyector. Un inyector típico presenta un diámetro interno de 0,3 mm mientras que el haz de electrones que intersecta con el haz molecular posee un diámetro de aproximadamente 0,1–0,2 mm, por lo que la intersección electrón-haz molecular puede ser considerada como puntual, y la difracción intermolecular múltiple puede ser ignorada.



**Figura 3.** Difractómetro de electrones en fase gaseosa de la perteneciente a la Universidad de Bielefeld, los números indicados en la figura están detallados en detalle en el desarrollo de esta sección.

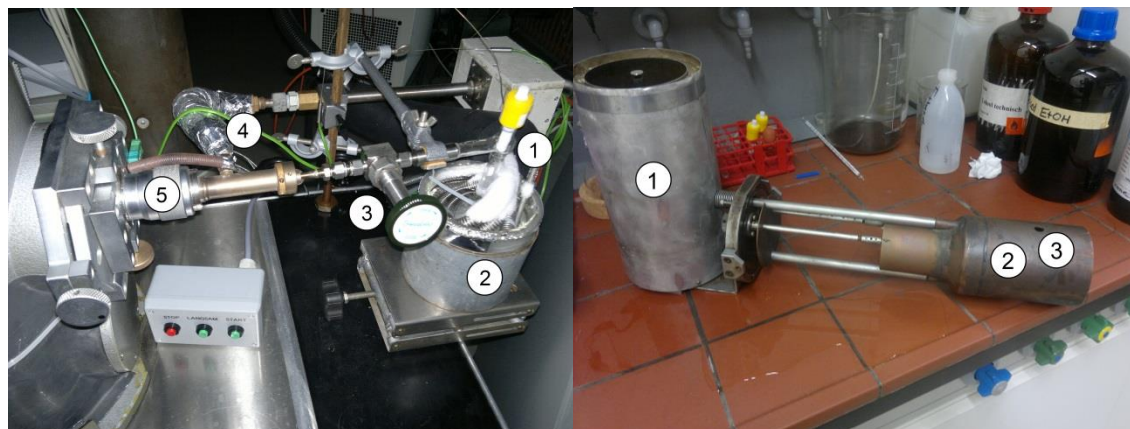
El haz molecular debe ser capturado eficientemente luego de que éste sea intersectado por el haz electrónico con el fin de que el vacío en la cámara de difracción no disminuya. De esta manera, se ubican trampas enfriadas con nitrógeno líquido frente al inyector (6) (ver en más detalle en la Figura 4), las cuales están conectadas a bombas de vacío difusoras.

Las intensidades de difracción electrónica se registran utilizando platos fotográficos (7) (ver el detalle en la Figura 5). Una mejora considerable en la detección de la distribución de la intensidad de difracción es obtenida mediante la utilización de un sector rotante (8) (ver el detalle en la Figura 6), hecho con una hoja metálica y con una forma determinada. Éste permite, rotando aproximadamente cien veces por minuto, incrementar el tiempo de exposición relativo de los platos a difracciones que presenten ángulos considerables. Su principal función es la de eliminar las intensidades de difracción originadas por cuerpos extraños (llamadas ruido atómico). De esta manera es posible clarificar cuantitativamente la intensidad de distribución para un gran rango de ángulos de difracción.

El tope de haz (9) (ver el detalle en la Figura 6) previene que el haz primario de electrones alcance el plato fotográfico. El diámetro del tope de haz es considerablemente mayor que el diámetro del haz de electrones y sirve como trampa para difracciones extrañas y para moléculas desviadas en la dirección del haz electrónico.

Comúnmente, dos distancias inyector-plato (10 y 11) son empleadas consecutivamente en un experimento de difracción de electrones en fase gaseosa. De esta forma, dos pares de datos deben ser comparados en una región solapada. La utilización de estas dos distancias provee un rango de ángulos de difracción más amplio.

Una computadora (12) acoplada al difractómetro permite poner en funcionamiento el equipo.

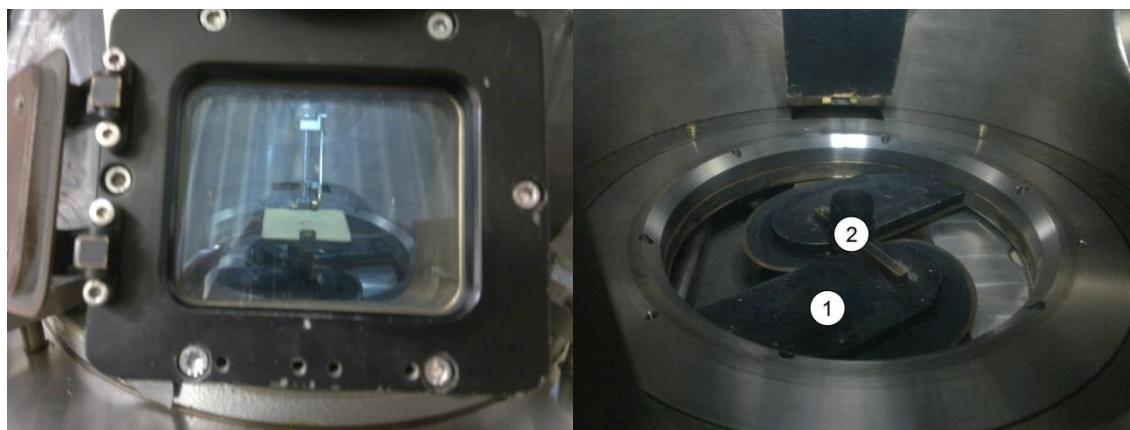


**Figura 4.** Izquierda: muestra envasada al vacío en una ampolla con llave Young (1), sumergida en un baño termostatzado (2), llave aguja (3) que controla el flujo de vapor que ingresa a la cámara de difracción, termostatzador del inyector (4) y conexión muestra-cámara de difracción (5). Derecha: Trampa de nitrógeno líquido (1) y estructura cilíndrica metálica que rodea al inyector por la cual circula el nitrógeno líquido depositado en (1), la funcionalidad de esta estructura es capturar el haz molecular luego de que haya intersectado con el haz electrónico. El agujero (3) permite el pase del haz de electrones.





**Figura 5.** Arriba: izquierda: plato fotográfico, derecha: imagen del plato fotográfico (con un patrón de difracción) escaneado. Abajo: izquierda: escáner y computadora utilizados para digitalizar los patrones de difracción, derecha: platos fotográficos en el borrador de patrones de difracción de la marca Raytest.



**Figura 6.** Izquierda: ventana de la cámara de difracción a través de la que se puede ver el sector rotante y el tope de haz, derecha: sector rotante (1) y tope de haz (2).

### 2.3.2.3 *Difractómetro de electrones de la Universidad de Bielefeld*

Los patrones de difracción de electrones en fase gaseosa se midieron con un equipo Balzers Eldigraph KD-G2 de difracción de electrones en fase gaseosa<sup>12</sup> en la Universidad de Bielefeld. Las imágenes de difracción fueron capturadas utilizando los platos Fuji BAS-IP 2025, los cuales fueron posteriormente escaneados con un escáner Fuji BAS-1800II debidamente calibrado. Las dos distancias inyector-plato disponibles en este equipo son de 250,0 y 500,0 mm.

Las curvas de intensidad fueron obtenidas por el método descrito por Vishnevskiy<sup>13</sup>. La función sector y la longitud de onda de los electrones fueron calibradas<sup>14</sup> empleando patrones de difracción de benceno, los cuales fueron medidos conjuntamente con las muestras de interés. Para implementar los refinamientos se utilizaron diferentes amplitudes teóricas con sus correcciones respectivas las cuales serán especificadas en cada caso.

## 2.4 Estudios electrónicos y fotoquímicos mediante el empleo de radiación sincrotrón

### 2.4.1 Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, líneas de luz TGM y SGM

Los estudios electrónicos y fotoquímicos llevados a cabo durante el desarrollo experimental de este trabajo de tesis doctoral fueron realizados en las instalaciones del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS),<sup>15,16,17</sup> ubicado en la ciudad de Campinas, Brasil, más específicamente, en las líneas de luz TGM (7–300 eV) y SGM (200–1000 eV).

Las especificaciones del sincrotrón del LNLS y de las líneas utilizadas en este trabajo ya han sido descritas en otros trabajos de tesis.<sup>18</sup>

Luego que la luz sincrotrón linealmente polarizada atraviesa al monocromador, la misma intersecta con el haz molecular dentro de una cámara de alto-vacío, la cual tiene una presión base del orden de  $10^{-8}$  mbar y una presión de trabajo del orden de  $10^{-6}$  mbar. En ambas líneas la intensidad del haz de luz es registrada con un fotodiodo.

Tanto los electrones como los iones positivamente cargados, generados por las fotofragmentaciones, son dirigidos hacia los correspondientes detectores, los cuales están localizados de forma paralela al plano del anillo principal del sincrotrón y perpendicularmente a la dirección del haz de luz incidente y al haz molecular.

#### 2.4.1.1 Espectrometría PEPICO y PEPIICO

El tiempo de vuelo de los iones registrados en los espectros de coincidencia electrón-ión y los de coincidencia electrón-ión-ión (PEPICO y PEPIICO por sus siglas en inglés *photoelectron photoion coincidence* y *photoelectron photoion photoion coincidence*, respectivamente) está dado por la diferencia entre los tiempos de vuelo de los iones y del primer electrón que llega al detector de electrones, generados en el proceso de fotofragmentación. El detector iónico consiste en un espectrómetro de masa de tiempo de vuelo del tipo Wiley-McLaren.<sup>19,20</sup> Los electrones son acelerados hacia una placa de microcanales (MCP) y registrados. Una descripción más detallada sobre el instrumental utilizado en estas técnicas de coincidencias puede encontrarse en la bibliografía.<sup>21</sup>

Las condiciones de operación del espectrómetro de masas de tiempo de vuelo han sido determinadas de manera de cumplir con los requerimientos de focalización espacial de Wiley & McLaren. Bajo estas condiciones, el ensanchamiento de los picos en el espectro PEPICO se debe principalmente a la energía cinética liberada por los fragmentos iónicos en la región de interacción.

Considerando un campo eléctrico uniforme en la región de extracción, de módulo  $E_d$ , es posible determinar la energía liberada en el proceso de fragmentación ( $U_0$ ). La diferencia máxima entre dos tiempos de vuelos de fragmentos de igual relación  $m/z$ , puede ser obtenida a través de:

$$\Delta t = t_f - t_0 = 2 v_0 m / z E_d$$

Donde,  $v_0$  es la velocidad en el sentido del campo eléctrico del ión cargado positivamente,  $m$  su masa y  $z$  la carga. Asumiendo que el ancho a media altura (FWHM) de un pico en el espectro PEPIICO representa una buena aproximación a la diferencia media entre las velocidades de los fragmentos, se puede calcular la energía cinética media liberada por cada fragmento como:

$$U_0 = m v_0^2 / 2 = \Delta t^2 z^2 E_d^2 / 8 m$$

Expresando  $\Delta t$  = FWHM en nanosegundos (ns),  $z$  y  $m$  en unidades atómicas y  $E_d$  en voltios por metro, se tiene:

$$U_0 = 1,205 \cdot 10^{-11} (\Delta t^2 z^2 E_d^2 / m)$$

Donde  $U_0$  queda determinada en unidades de eV.

En los espectros PEPIICO, como ya se expresó antes, las tres partículas detectadas son el fotoelectrón y los dos iones positivos más livianos que se generan en un evento de doble fotoionización. Bajo las condiciones de focalización espacial de Wiley & McLaren, el tiempo de vuelo de un ión es función lineal de la componente de la cantidad de movimiento inicial a lo largo del eje del espectrómetro:

$$t = t_0 + p \cos \theta$$

Donde:  $t$  = tiempo de vuelo,  $t_0$  = tiempo de vuelo para un ión inicialmente en reposo,  $p$  = magnitud de la cantidad de movimiento inicial, y,  $\theta$  = ángulo formado por la dirección del vector cantidad de movimiento y el eje del espectrómetro.

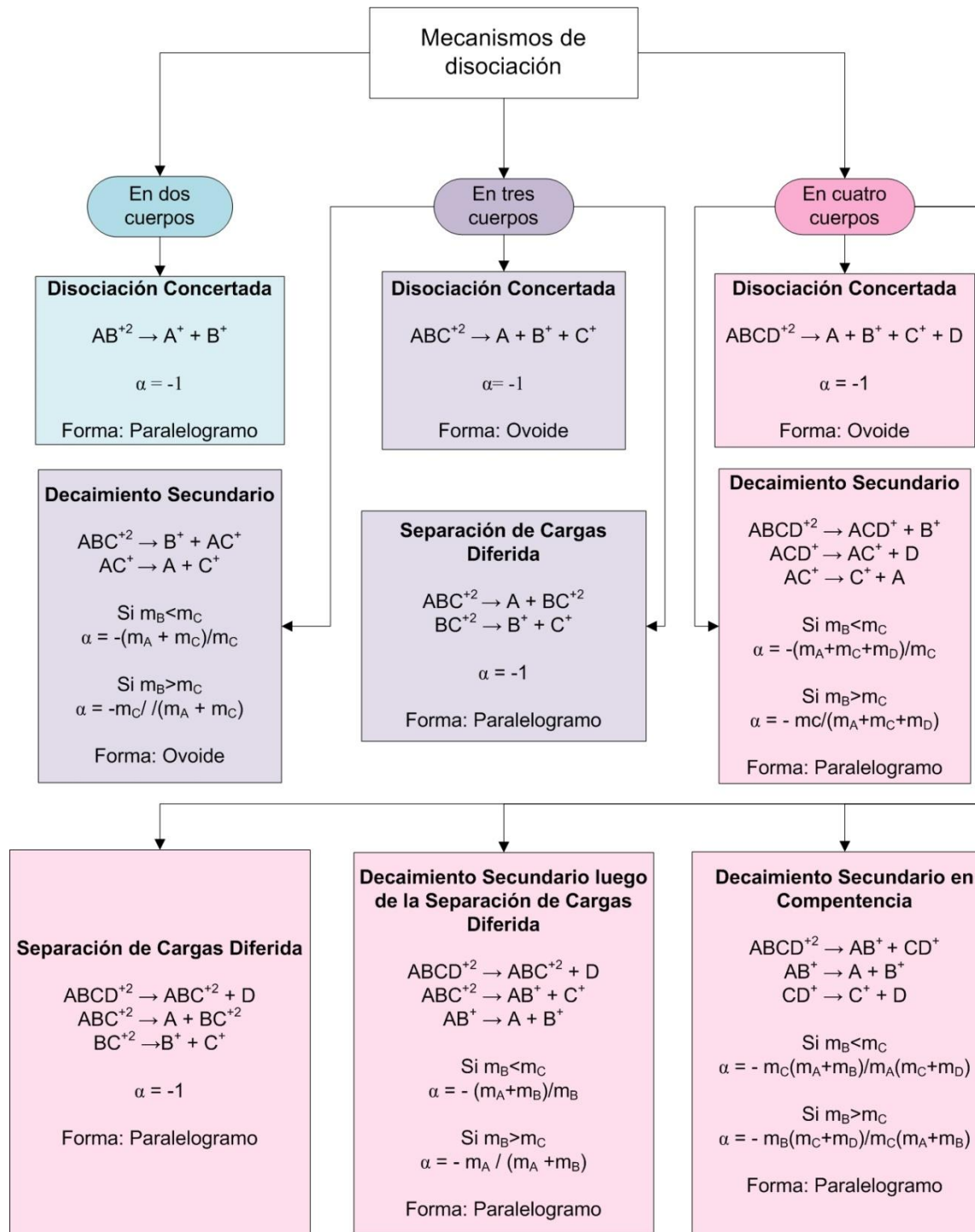
Toda la información provista por un experimento PEPIICO está contenida en la intensidad de la señal de coincidencia como función de los dos tiempos de vuelo de los iones detectados, T1 y T2. Estos datos pueden ser presentados como una figura tridimensional o como un diagrama de contorno en el plano T1-T2.

El parámetro de mayor importancia que se puede obtener del conjunto de datos de un espectro PEPIICO es la pendiente de la regresión lineal entre T1 y T2.

Eland<sup>22</sup> y Simon et al.<sup>23</sup> estudiaron y reportaron la relación entre la forma y la pendiente de las islas de dobles coincidencias originadas en los espectros PEPIICO y los mecanismos de fragmentación que las originan. El Esquema 1 presenta de forma resumida estas relaciones.



**Esquema 1.** Esquema de los mecanismos de disociación de especies moleculares doblemente cargadas, junto con las pendientes y las formas de las islas de coincidencias que aparecen en el espectro PEPIICO en cada caso.



#### 2.4.1.2 Espectrometría de rendimiento total de iones

Los espectros de rendimiento total de iones (RTI) registran la cantidad de iones generados en función de la energía de la radiación sincrotrón que incide sobre la muestra. Los



espectros de RTI reportados en esta tesis están normalizados en función de la presión de la muestra en la cámara de alto-vacío.

## **2.5 Cálculos computacionales**

Los cálculos computacionales se llevaron a cabo utilizando el paquete Gaussian 03. Los niveles de aproximación implementados en cada cálculo serán explicitados en los diferentes capítulos.

Los tipos de cálculos realizados se listan a continuación:

- Obtención de curvas/superficies de energía potencial en función de uno/dos ángulo/s diedro/s optimizando el resto de los parámetros geométricos
- Optimización de las estructuras correspondientes a los mínimos encontrados en las curvas de superficies de energía potencial previamente calculadas.
- Cálculo de frecuencias vibracionales, energías y correcciones termodinámicas. La composición conformacional para cada compuesto fue estimada utilizando la distribución de Boltzmann utilizando los valores de energía libre de Gibbs computada.
- Análisis de la población de Orbitales Naturales de Enlace (NBO).<sup>24</sup> Este estudio resulta particularmente útil para la comprensión de las preferencias conformacionales y de las interacciones intermoleculares en términos de efectos hiperconjugativos.



## 2.6 Referencias

---

- 1 Sella, A. Schlenk Apparatus. *Chemistry World*. **2008**, 69.
- 2 Shriver, D.F.; Drezzdon, M.A. The Manipulation of Air-Sensitive Compounds. *Wiley-Interscience*, 2 edition, **1986**.
- 3 Almond, M. J.; Downs, A. J. Spectroscopy of matrix isolated species. *Adv. Spectrosc.* **1989**, 17, 1–505.
- 4 Dunkin, I. R. *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach*; Oxford University Press: New York, **1998**.
- 5 Perutz, R. N.; Turner, J. J. Pulsed matrix isolation. A comparative study. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*. **1973**, 69, 452–461.
- 6 Jacox, M. E. The reaction of F atoms with CO in an argon matrix. Vibrational and electronic spectra of FCO. *J. Mol. Spectr.* **1979**, 80, 257–271.
- 7 Picone, A. L. Formación y Estudio de Complejos Moleculares de Van der Waals. **2008**. *Tesis Doctoral, Universidad Nacional de la Plata*.
- 8 Ramos, L. A.; Ulic, S. E.; Romano, R. M.; Erben, M. F.; Lehmann, C. W.; Bernhardt, E.; Beckers, H.; Willner, H.; Della Védova C. O. Vibrational Spectra, Crystal Structures, Linkage and Rotational Isomerism of FC(O)SCN and FC(O)NCS. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 11142–11157.
- 9 Brodalla, D.; Mootz, R. D.; Boese, R.; Osswald, W. Programmed crystal growth on a diffractometer with focused heat radiation. *J. Appl. Cryst.* **1985**, 18, 316–319.
- 10 Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339–341.
- 11 Sheldrick, G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112–122.
- 12 Berger, R. J. F.; Hoffmann, M.; Hayes, S. A.; Mitzel, N. W. An Improved Gas Electron Diffractometer - The Instrument, Data Collection, Reduction and Structure Refinement Procedures. *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 1259–1268.
- 13 Vishnevskiy, Yu. V. The initial processing of the gas electron diffraction data: An improved method for obtaining intensity curves from diffraction patterns. *J. Mol. Struct.* **2007**, 833, 30–41.
- 14 Vishnevskiy, Yu. V. The initial processing of the gas electron diffraction data: New method for simultaneous determination of the sector function and electron wavelength from gas standard data. *J. Mol. Struct.* **2007**, 871, 24–32.
- 15 Lira, A.C.; Rodrigues, A.R.D.; Rosa, A.; Goncalves da Silva, C.E.T.; Pardine, C.; Scorzato, C.; Wisnivesky, D.; Rafael, F.; Franco, G.S.; Tosin, G.; Lin, L.; Jahnel, L.; Ferreira, M.J.; Tavares, P.F.; Farias, R.H.A.; Neuenschwander, R.T. First Year Operation of the Brazilian Synchrotron Light Source. EPAC98, *European Particle Accelerator Conference; Stockholm*, **1998**.

- 
- 16 Craievich, A. F.; Rodrigues, A. R. The Brazilian Synchrotron Light Source. *Hyperfine Interact.* **1998**, *113*, 465–475.
- 17 Rodrigues, A.R.D.; Craievich, A.F.; Gonçalves da Silva, C.E.T. Commissioning and Operation of the first Brazilian Synchrotron Light Source. *J. Synchrotron Radiat.* **1998**, *5*, 1157–1161.
- 18 Gernonés, M. Estudios de fotoabsorción, fotoionización y fotofragmentación en compuestos tioésteres. *Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata*. **2008**.
- 19 Frasinsky, L.J.; Stankiewicz, M.; Randall, K.J.; Hartherly, P.A.; Codling, K. Dissociative Photoionisation of Molecules Probed by Triple Coincidence; Double Time-of-flight Techniques. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **1986**, *19*, L819–L824.
- 20 Eland, J.H.D.; Wort, F.S.; Royds, R.N.A. Photoelectron-ion-ion Triple Coincidence Technique for the Study of Double Photoionization and its Consequences. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1986**, *41*, 297–309.
- 21 Burmeister, F.; Coutinho, L.H.; Marinho, R.R.T.; Homem, M.G.P.; de Moraes, M. A. A.; Mocellin, A.; Björneholm, O.; Sorensen, S. L.; Fonseca, P. T.; Lindgren, A.; Naves de Brito, A. Description and Performance of an Electron-ion Coincidence TOF Spectrometer used at the Brazilian Synchrotron Facility LNLS. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2010**, *180*, 6–13.
- 22 Eland, J. H. A New Two-Parameter Mass Spectrometry. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 381–387.
- 23 Simon, M.; Lebrun, T.; Martins, R.; de Souza, G. G. B.; Nenner, I.; Lavollee, M.; Morin, P. Multicoincidence Mass Spectrometry Applied to Hexamethyldisilane Excited Around the Silicon 2p Edge. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5228–5237.
- 24 Du, L.; Yao, L.; Zeng, X.; Ge, M.; Wang, D. HeI photoelectron spectroscopy and theoretical study of trichloromethanesulfonyl acetate,  $\text{CCl}_3\text{SOC}(\text{O})\text{CH}_3$  and trichloromethanesulfonyl trifluoroacetate,  $\text{CCl}_3\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ . *J. Phys. Chem. A*. **2007**, *111*, 4944–4949.

---

TESIS DOCTORAL

“Preparación y estudio de las propiedades de especies  
moleculares conteniendo átomos de flúor”

---

PARTE 1



# 3

## CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)OH

---

### 3.1 Resumen

Los cálculos computacionales predicen tres conformémeros posibles para el ácido perfluoropropiónico, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)OH (APFP): *gauche-syn*, *syn-syn* y *gauche-anti*.

El espectro FTIR de la fase gaseosa de este ácido evidencia la coexistencia de una especie dimérica con el conformémero más estable, el *gauche-syn*. Las contribuciones de los dos conformémeros más energéticos no resultan evidentes en estas condiciones.

La buena resolución del espectro FTIR registrado en condición de matriz aislada (APFP en Ar) a temperaturas criogénicas (15 K) logra evidenciar la contribución del segundo conformémero más estable: el *syn-syn*. Por otra parte, la evolución fotoquímica subsecuente revela la generación del conformémero más energético, *gauche-anti*. De esta manera, se logra evidenciar experimentalmente y por primera vez la existencia de los tres conformémeros del APFP en equilibrio a temperatura ambiente.

La estructura del APFP fue investigada en la fase cristalina por medio de difracción de rayos-X a bajas temperaturas, previa cristalización *in-situ*. En esta fase sólo se ha detectado la presencia de la especie dimérica, la cual está constituida por dos monómeros con conformación *gauche-syn*, enlazados entre sí por medio de dos puentes de hidrógeno.

La fotoexcitación, fotoionización y fotofragmentación del APFP fueron estudiadas por medio de la utilización de radiación sincrotrón en la zona energética de la capa cerrada y de valencia. Tres espectros de rendimiento total de iones fueron obtenidos alrededor de diferentes potenciales de ionización internos (C 1s, O 1s y F 1s) lo que permitió la determinación de dichos potenciales de ionización internos y de diferentes transiciones electrónicas resonantes que evolucionan mediante procesos de tipo Auger hacia la generación de iones. La asignación de esas transiciones se ha realizado por medio de comparaciones con estudios de compuestos de la misma familia. En la zona energética de la capa cerrada, el análisis tanto de la energía cinética liberada como de las islas de coincidencias de los espectros PEPICO y PEPIPO, respectivamente, permitió el esclarecimiento de diferentes mecanismos de fotofragmentación.

## 3.2 Origen de la muestra

En el desarrollo de este trabajo de tesis doctoral se utilizaron dos fuentes de ácido perfluoropropanóico (97%) de origen comercial: Sigma Aldrich (número de producto 245917) y Alfa Aesar (número de producto A12791).

## 3.3 Cálculos computacionales

### 3.3.1 Monómero

Con el objetivo de determinar qué conformeros puede adoptar el APFP se calculó una superficie de energía potencial en función de los ángulos diedros  $\varphi(\text{CC}-\text{C}(\text{O}))$  y  $\varphi(\text{OC}-\text{OH})$  utilizando la aproximación B3LYP/6-311+G(D) (Figura S1).

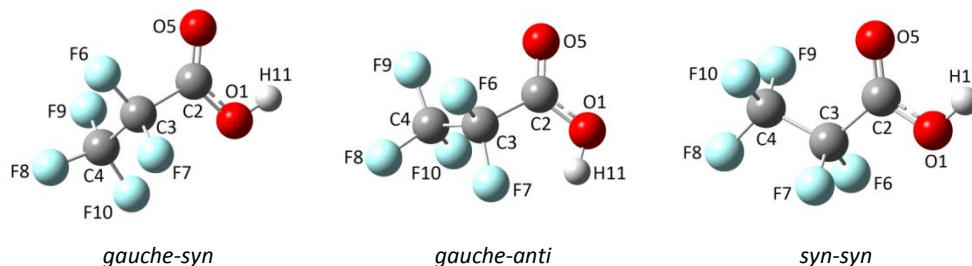
Las conformaciones *gauche-syn*, *gauche-anti* y *syn-syn* (Figura 1) corresponden a mínimos de la mencionada superficie de energía potencial, mientras que la estructura *syn-anti* corresponde a un punto de ensilladura de la misma, siendo ésta una diferencia apreciable entre el  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  y su análogo hidrogenado, el cual admite cuatro conformaciones estables.<sup>1</sup> Pese a la estabilidad de tres conformaciones del APFP, hasta el momento solamente una (*gauche-syn*) ha sido experimentalmente detectada y estudiada.<sup>2</sup>

Las estructuras correspondientes a los tres conformeros mencionados fueron optimizadas y sus frecuencias armónicas vibracionales fueron calculadas utilizando la aproximación MP2/6-311+G(D). La Tabla 1 presenta los valores de los ángulos diedros  $\varphi(\text{CC}-\text{C}(\text{O}))$  y  $\varphi(\text{OC}-\text{OH})$ , las energías relativas y las poblaciones de los mismos, determinadas por medio de la ecuación de Boltzmann a temperatura ambiente.

**Tabla 1.** Ángulos diedros  $\varphi(\text{CC}-\text{C}(\text{O}))$  y  $\varphi(\text{OC}-\text{OH})$ , energías totales ( $\Delta E$ ) y libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) relativas, en  $\text{Kcal mol}^{-1}$ , y la población conformacional  $\chi$  de los conformeros *gauche-syn*, *gauche-anti* y *syn-syn* del APFP

Aproximación	Conformero	$\varphi(\text{CC}-\text{C}(\text{O}))$	$\varphi(\text{OC}-\text{OH})$	$\Delta E^a$	$\Delta G^b$	$\chi^c$ (%)
MP2 6-311+G(D)	<i>gauche-syn</i>	101,2°	-0,3°	0,00	0,00	85,07
	<i>gauche-anti</i>	82,3°	176,6°	3,37	3,64	0,18
	<i>syn-syn</i>	-0,1°	-0,0°	0,43	0,62	14,75

<sup>a</sup> $\Delta E = E_i - E_{\text{gauche-syn}}$ , <sup>b</sup> $\Delta G = G_i - G_{\text{gauche-syn}}$  ( $i = \text{syn-syn}, \text{gauche-anti}$ ), <sup>c</sup>Abundancia relativa de cada conformero calculada utilizando la distribución de Boltzmann a 298 K.



**Figura 1.** Estructuras optimizadas de los conformeros *gauche-syn*, *gauche-anti* y *syn-syn* del APFP.



### 3.3.2 Dímero

La estructura del dímero del APFP (Figura 2) fue calculada utilizando las aproximación MP2/6-311+G(D) basada en la estructura hallada mediante difracción de rayos X (ver sección de estructura cristalina). La misma consiste en dos unidades monoméricas con conformación *gauche-syn*, enantioméricas entre sí, unidas mediante dos puentes de hidrógeno.

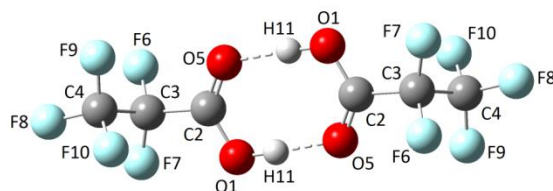
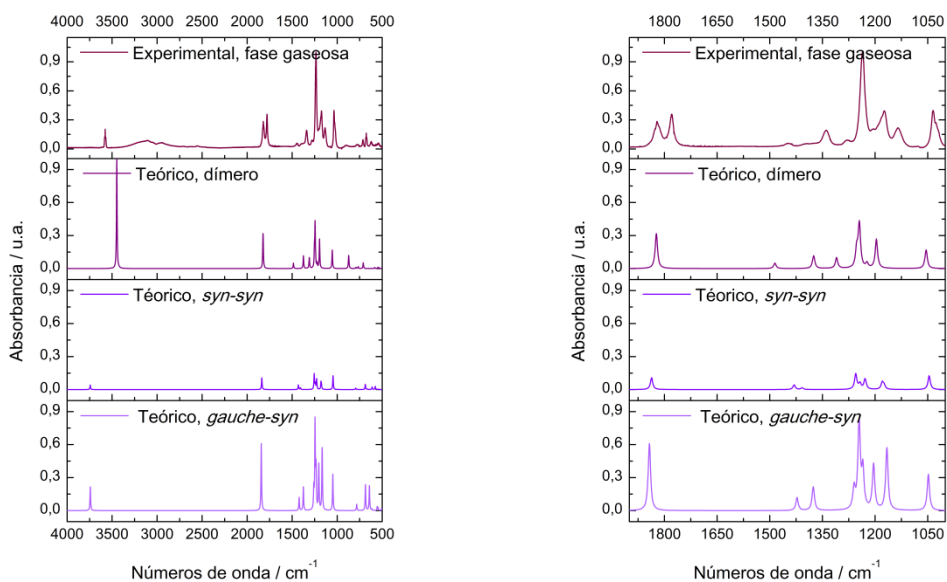


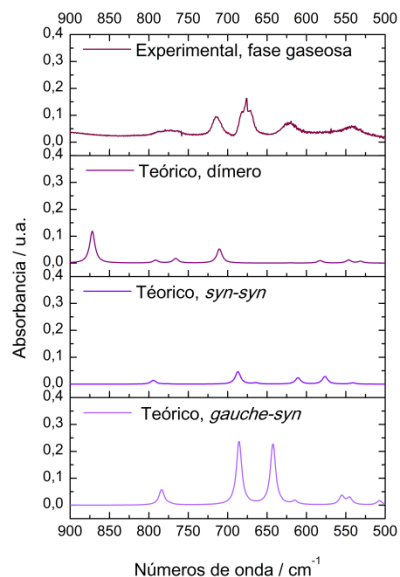
Figura 2. Estructura optimizada del dímero del APFP.

### 3.4 Espectro infrarrojo de la fase gaseosa

En 1972 Crowder reportó por primera vez el espectro infrarrojo de la fase gaseosa y líquida del APFP.<sup>3</sup> El espectro FTIR del APFP en fase gaseosa exhibe evidencias de la coexistencia de la especie dimérica con el conformero más estable (*gauche-syn*), sin embargo, pese a la buena resolución de los espectros adquiridos ( $0,5\text{ cm}^{-1}$ ) no se logran evidenciar las contribuciones de los dos conformeros más energéticos.

La Figura 3 presenta el espectro FTIR del APFP de la fase gaseosa conjuntamente con los espectros calculados para las estructuras presentadas en las Figuras 1 (con excepción del conformero *gauche-anti*, cuya población estimada es despreciable) y 2. La asignación del espectro infrarrojo está detallada en la Tabla S1.



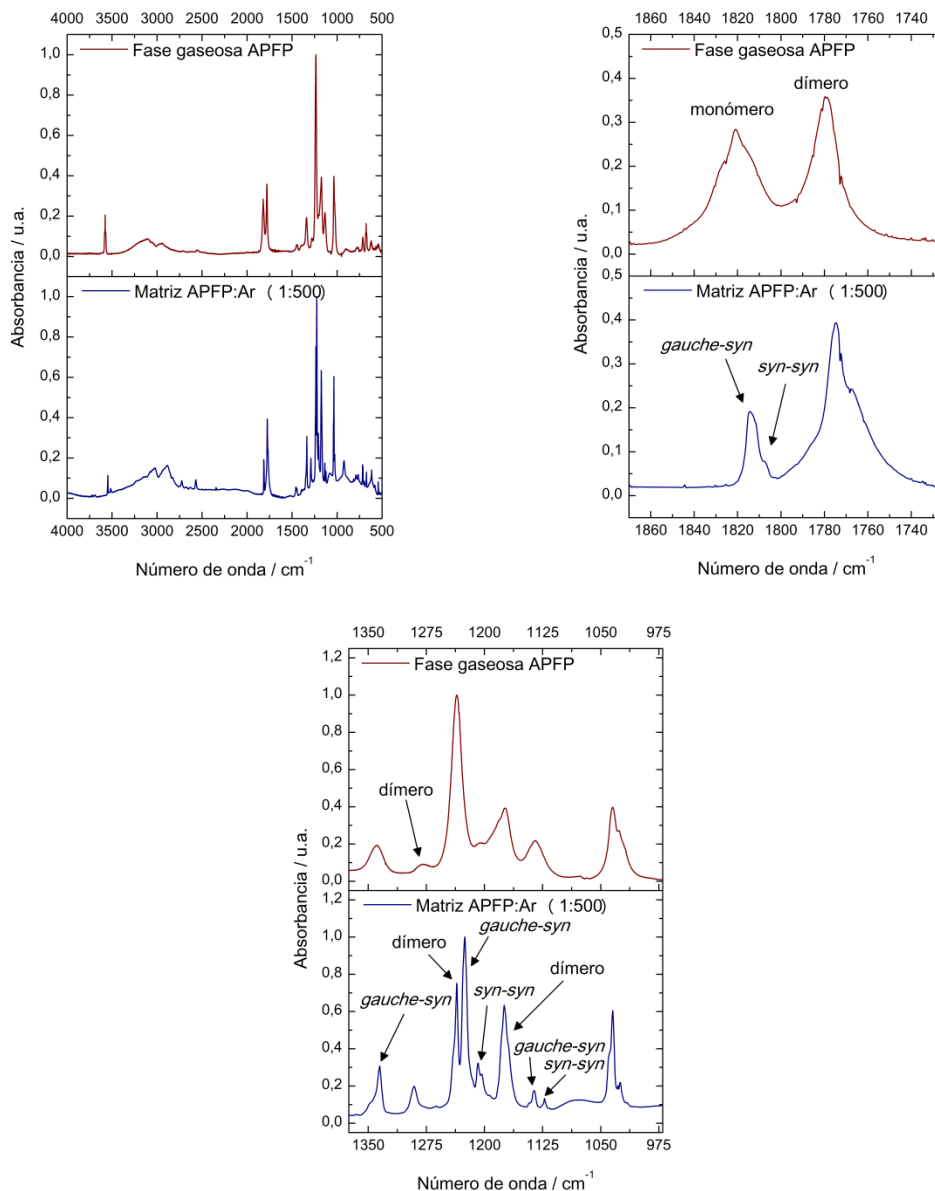


**Figura 3.** Espectro infrarrojo del APFP. Izquierda: 4000–1000  $\text{cm}^{-1}$ , medio: 1875–1050  $\text{cm}^{-1}$  y derecha: 900–500  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5 Espectro infrarrojo de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ en matrices criogénicas en Ar (1:500)

El estudio de aislamiento de especies mediante matrices criogénicas permite mejorar la resolución de los espectros infrarrojos debido a la supresión de componentes de origen rotacional originado por las bajas temperaturas empleadas. De esta forma, la buena resolución del espectro infrarrojo de la matriz APFP:Ar (1:500), contrariamente a su análogo de la fase gaseosa, permite evidenciar la contribución del conformero *syn-syn* del APFP.

Las condiciones empleadas generan una segunda diferencia entre el ácido propiónico hidrogenado y el perfluorado: el espectro FTIR de la matriz del ácido propiónico hidrogenado a bajas temperaturas sólo manifiesta la existencia del conformero más estable.<sup>1</sup> La Figura 4 compara los espectros FTIR en fase gaseosa y de matriz del APFP. En los espectros de matriz se señalan las distintas contribuciones conformacionales.



**Figura 4.** Espectros FTIR del APFP en fase gaseosa y de la matriz APFP:Ar (1:500). Izquierda: 4000–1000  $\text{cm}^{-1}$ , medio: 1870–1740  $\text{cm}^{-1}$  y derecha: 1350–975  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5.1 Irradiación con radiación UV-Vis

La matriz a temperaturas criogénicas de una mezcla de APFP diluido en argón con una concentración de 1:500 fue expuesta a irradiación UV-Vis en el rango  $200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ . Varios espectros FTIR fueron logrados antes de irradiar la muestra y a diferentes tiempos de irradiación (0,5, 1,5, 3, 6, 12, 30 y 60 minutos). La irradiación resultó en la disminución de la población del conformero *gauche-syn* y en el aumento de las especies *syn-syn* y dimérica, también fue posible observar a partir de los 30 minutos de irradiación la generación del conformero más energético: *gauche-anti* (Figuras 5 y 6). De esta manera se obtuvo la primera evidencia experimental de la existencia de dicho conformero.

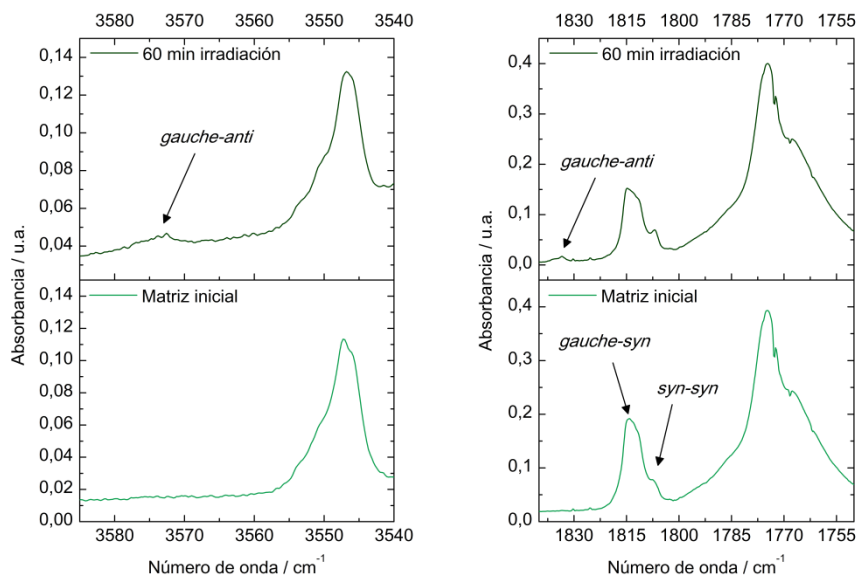


Figura 5. Matriz inicial APFP:Ar (1:500) (abajo) y luego de 60 minutos de irradiación (arriba).

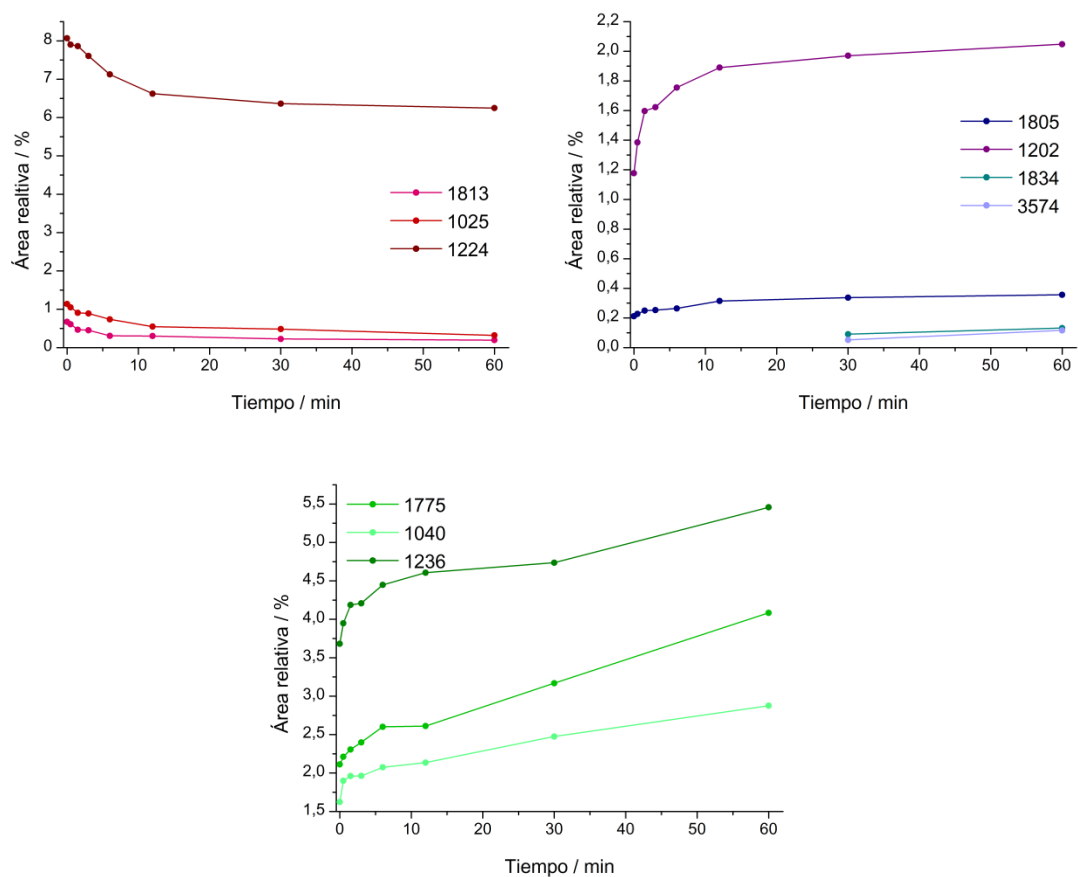
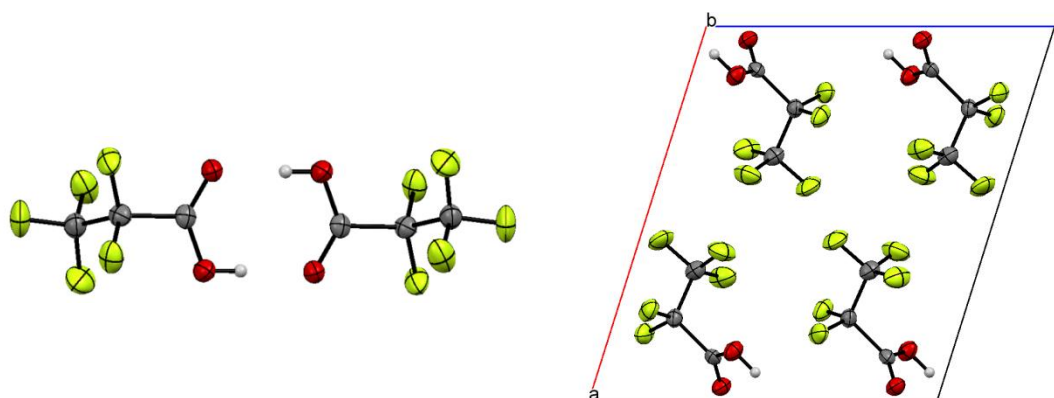


Figura 6. Áreas relativas porcentuales de bandas del espectro FTIR de la matriz APFP:Ar (1:500) del cónfórmero gauche-syn (arriba izquierda) de los cónfórmeros syn-syn y gauche-anti (arriba derecha) y del dímero (abajo) correspondientes a distintos tiempos de irradiación.

### 3.6 Estructura cristalina

La estructura cristalina del APFP fue estudiada a partir de un cristal correspondiente a una mezcla entre este ácido y su anhídrido. El cristal fue hecho crecer *in-situ* a 180 K, y a continuación fue enfriado lentamente hasta alcanzar los 156 K, temperatura a la cual se realizaron las medidas de difracción de rayos X.

Del análisis de los resultados de los experimentos de difracción de rayos X se determinó que el APFP cristaliza en el sistema  $P 2_1/c$  formando dímeros, relacionados entre sí por un centro de inversión, en los cuales ambos monómeros presentan una conformación *gauche-syn*. La celda unidad está formada por cuatro monómeros que no forman dímeros entre sí, sino con otras cuatro moléculas ubicadas en celdas adyacentes (Figura 7). La Tabla S2 presenta la información cristalográfica obtenida del análisis estructural y del refinamiento del APFP.



**Figura 7.** Izquierda: Estructura dimérica encontrada en la fase cristalina. Derecha: celda unitaria del APFP.

Los parámetros geométricos de la estructura del APFP obtenidos por medio de la difracción de rayos-X se presentan a continuación en la Tabla 2 y están comparados con los valores obtenidos por medio de cálculos computacionales.

**Tabla 2.** Parámetros experimentales obtenidos de la DRX para el conformero *gauche-syn* del APFP y su comparación con el resultado de emplear química computacional

Parámetro	Experimental (DRX)	Teórico
	$r\alpha, \angle\alpha$	MP2/6-311+G(D)
F6-C3	1,346(2)	1,344
F7-C3	1,339(2)	1,351
F9-C4	1,323(2)	1,336
F8-C4	1,321(2)	1,330
F10-C4	1,308(3)	1,332
O5=C2	1,210(2)	1,203
O1-H11	0,86(3)	0,971
O1-C2	1,290(2)	1,337
C2-C3	1,545(3)	1,542
C4-C3	1,528(3)	1,542

H11-O1-C2	110(2)	108,3
O5-C2-O1	128,29(19)	126,9
O5-C2-C3	120,39(18)	123,0
O1-C2-C3	111,28(18)	110,0
F9-C4-F8	108,58(19)	109,0
F9-C4-F10	108,62(18)	108,8
F9-C4-C3	109,71(17)	109,4
F8-C4-F10	108,72(19)	108,9
F8-C4-C3	110,48(17)	110,1
F10-C4-C3	110,69(18)	110,5
F6-C3-C7	108,25(15)	108,9
F6-C3-C2	108,61(17)	108,8
F6-C3-C4	108,06(17)	107,7
F7-C3-C2	110,62(17)	110,6
F7-C3-C4	108,17(17)	108,0
C2-C3-C4	112,99(15)	112,8
H11-O1-C2-O5	-1(2)	-0,3
H11-O1-C2-C3	-179(2)	178,8
O5-C2-C3-F6	21,5(3)	-18,2
O5-C2-C3-F7	140,13(18)	-137,8
O5-C2-C3-C4	-98,4(2)	101,2
O1-C2-C3-F6	-160,70(16)	162,6
O1-C2-C3-F7	-42,0(2)	43,1
O1-C2-C3-C4	79,4(2)	-78,0
F9-C4-C3-F6	-65,6(2)	65,1
F9-C4-C3-F7	177,37(16)	-177,4
F9-C4-C3-C2	54,5(2)	-54,9
F8-C4-C3-F6	54,0(2)	-54,7
F8-C4-C3-F7	-63,0(2)	62,8
F8-C4-C3-C2	174,22(17)	-174,7
F10-C4-C3-F6	174,50(16)	-175,0
F10-C4-C3-F7	57,5(2)	-57,6
F10-C4-C3-C2	-65,3(2)	65,0

De acuerdo con los cálculos computacionales de tipo NBO B3LYP/6-311+G(D) los puentes de hidrógeno responsables de la formación de dímeros están originados por la transferencia electrónica de un par libre del oxígeno carbonílico hacia el orbital molecular sigma antienlazante  $\sigma^*(\text{O-H})$ , presentando una estabilización energética de perturbación de segundo orden  $E^{(2)}$  de 9,20 kcal/mol.

Por otra parte, el cristal presenta, además, dos interacciones intermoleculares cuyas distancias interatómicas son menores que la suma de los radios de van der Waals ( $r_{vdw}$ ) de los átomos involucrados, para las cuales la energía de estabilización calculada resulta despreciable (Tabla 3).

**Tabla 3.** Lista de contactos intermoleculares

Átomos involucrados	Distancia (Å)	Distancia - $r_{vdw}$
H11...O5 <sup>a</sup>	1,81(3)	-0,907
F6...C2 <sup>b</sup>	3,110(2)	-0,06
F7...O1 <sup>c</sup>	2,984(2)	-0,006
<sup>a</sup> -X,1-Y,-Z, <sup>b</sup> +X,3/2-Y,1/2+Z, <sup>c</sup> +X,1/2-Y,1/2+Z		

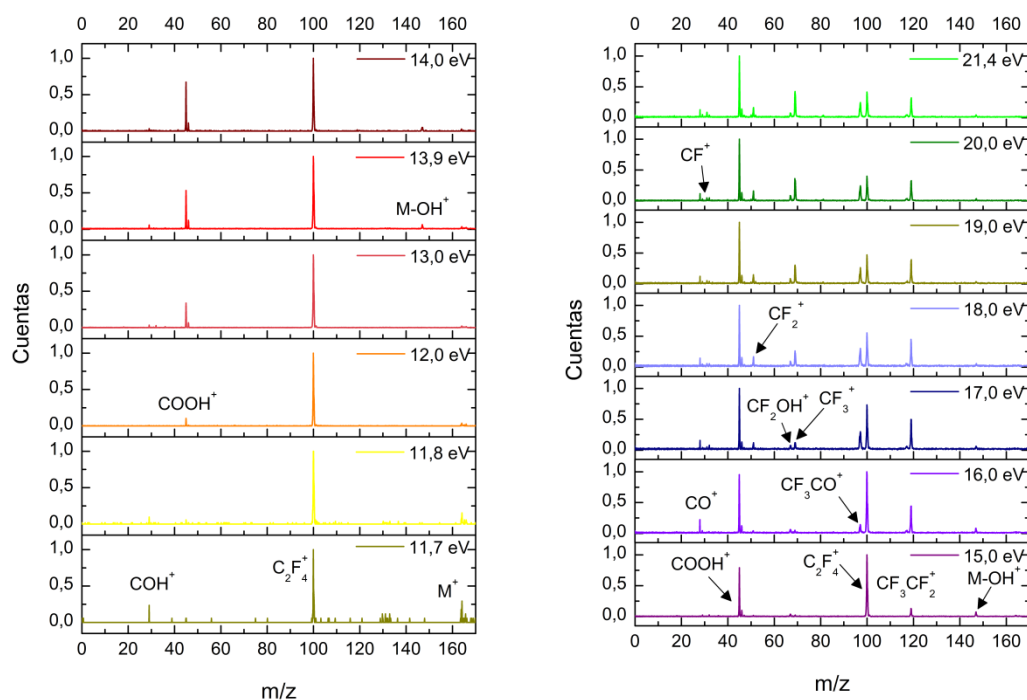
### 3.7 Estudio electrónico

#### 3.7.1 Zona de valencia

##### 3.7.1.1 Estudio de los mecanismos de foto-fragmentación

Varios espectros PEPICO fueron adquiridos a energías menores y mayores que el primer potencial de ionización vertical del ácido perfluoropropanoico, reportado a 11,94 eV,<sup>4</sup> tal como se muestra en la Figura 8.

La generación de fragmentos iónicos a energías menores que el primer potencial de ionización detectada en los espectros PEPICO de 11,7 y 11,8 eV puede ser explicada en términos de un proceso de autoionización, es decir por medio de la emisión de electrones generada por el decaimiento de un estado neutro (o iónico) altamente excitado seguido por diferentes fragmentaciones.<sup>5,6,7</sup> Otra posibilidad es que ocurra un proceso de ionización adiabático seguido por eventos de fotofragmentación. Si bien el potencial de ionización adiabático del APFP no ha sido determinado todavía, es de esperar que este sea menor que el potencial de ionización vertical debido al importante cambio geométrico observado entre el estado fundamental (APFP) y la especie iónica correspondiente (APFP<sup>+</sup>). La Tabla S3 lista las diferencias geométricas entre ambas especies.



**Figura 8.** Espectros PEPICO del APFP adquiridos entre 11,7 eV y 21,4 eV en la línea de luz TGM del LNLS.

Tres picos pueden ser observados en el espectro alcanzado a 11,7 eV: el ión molecular ( $M^+$ ,  $m/z = 164$ ), y los fragmentos  $C_2F_4^+$  ( $m/z = 100$ ) y  $COH^+$  ( $m/z = 29$ ). Vale la pena mencionar que ambos fragmentos iónicos observados en este espectro derivan de un proceso de doble fragmentación.

La formación de los dos fragmentos iónicos  $C_2F_4^+$  y  $COH^+$  podría tener relación con el alargamiento del enlace  $CF_3CF_2-C(O)OH$  detectado en el ión molecular (Tabla S3).

Zha *et al.* estudiaron la fotofragmentación en fase gaseosa del  $CH_3C(O)OH$  y  $CH_3C(O)OD$  en la zona de valencia (11–17 eV). En ambos casos la detección de un fragmento iónico correspondiente a una relación  $m/z = 29$ , y la ausencia de un pico con  $m/z = 30$  en el caso del estudio de la especie deuterada, conllevaron a la conclusión que la identidad del pico  $m/z = 29$  correspondía al ión  $HCO^+$  (siendo el H originado en el grupo metilo en ambos casos) en lugar del  $COH^+$ .<sup>8</sup> La naturaleza perfluorada del APFP impide que este compuesto evolucione a través del mismo mecanismo descrito por Zha, por lo que el ión detectado en este trabajo presenta sin ninguna duda el hidrógeno aportado por el grupo ácido. Es posible que este hecho también ocurra en el caso del  $CH_3C(O)OH$  estudiado por Zha.

A energías mayores que el primer potencial de ionización vertical, los espectros PEPICO evidencian un claro cambio en los mecanismos de fragmentación. Esto es, la formación del ión molecular  $M^+$  y del ión  $COH^+$  comienzan a ser despreciables a 12 eV, y el pico correspondiente al fragmento  $COOH^+$  ( $m/z = 45$ ) aparece en los espectros. A partir de 15 eV ocurren varias fragmentaciones evidenciadas por la presencia de varias especies iónicas en los espectros PEPICO, incluyendo  $CF_3CF_2C(O)^+$ ,  $CF_3CF_2^+$ ,  $CF_3CO^+$ ,  $CO^+$ ,  $CF^+$ ,  $CF_2^+$ ,  $CF_2OH^+$ , y  $CF_3^+$ . Algunos de estos fragmentos, como  $CF_3CO^+$  y  $CF_2OH^+$  son originados a partir de mecanismos de reordenamiento.



### 3.7.2 Zona de la capa cerrada

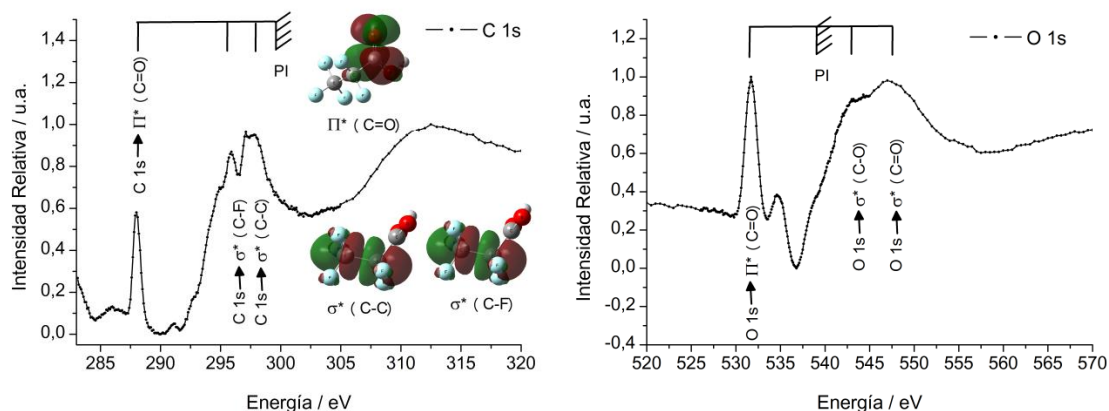
#### 3.7.2.1 Espectros de rendimiento total de iones

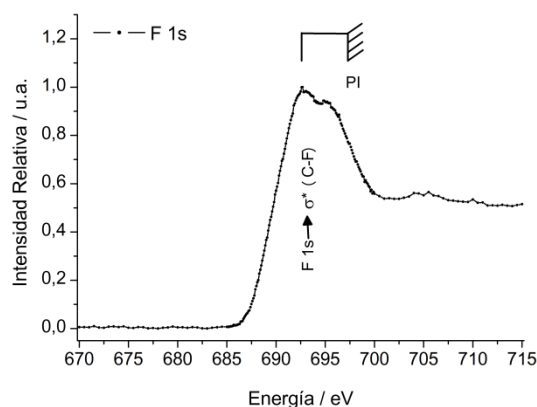
La Figura 9 presenta los espectros de rendimiento total de iones (RTI) del APFP alcanzados mediante el empleo de la línea de luz SGM del LNLS alrededor de los potenciales de ionización internos de C 1s, O 1s y F 1s.

Cada uno de los tres espectros de RTI presentados en la Figura 9 representa el resultado de promediar 2 espectros análogos.

Todos los espectros fueron obtenidos en tres etapas. C 1s: 275,0–283,0 eV, 283,1–305,0 eV y 305,5–320,0 eV, con una resolución de 0,5 eV, 0,1 eV y 0,5 eV, respectivamente; O 1s: 520,0–526,0 eV, 526,1–545,0 eV y 545,5–570,0 eV, con una resolución de 0,5 eV, 0,1 eV y 0,5 eV, respectivamente; y, F 1s: 670,0–685,0 eV, 685,1–700,0 eV y 700,5–715,0 eV, con una resolución de 0,5 eV, 0,1 eV y 0,5 eV, respectivamente. En todos los casos el tiempo de toma del espectro fue de 8 segundos por paso.

Los tres espectros se asemejan a los espectros de pérdida de energía de la capa interna (ISEEL, por sus siglas en inglés) reportados para la especie  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  en el mismo rango energético.<sup>9</sup> La diferencia formal entre  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  y  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , corresponde a una unidad  $-\text{CF}_2-$ , por lo que se anticipa un buen acuerdo entre los espectros de ambas especies. De esta manera, el pico localizado a 288,0 eV, (APFP) el cual corresponde a la transición resonante  $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{O})$ , es análogo al que se encuentra a 288,46 eV en el estudio del ácido trifluoroacético.<sup>9</sup> En el caso del  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  esta transición ha sido encontrada a 287,4 eV.<sup>10</sup>





**Figura 9.** Espectros de rendimiento total de iones del APFP alrededor de los potenciales de ionización del C 1s, O 1s y F1. Se ilustran también los potenciales de ionización (PI) y algunos orbitales moleculares.

El mayor número de átomos de carbonos dado por el agregado del grupo  $\text{CF}_2$  resulta en el solapamiento de varios picos del espectro de RTI en la región comprendida entre 292,0 y 300,0 eV. Estos picos están originados por transiciones electrónicas resonantes desde el orbital C 1s a diferentes orbitales moleculares del tipo  $\sigma^*(\text{C}-\text{C})$  y  $\sigma^*(\text{C}-\text{F})$ .

El pico localizado a 531,7 eV está asociado con la transición  $\text{O } 1s \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{O})$ .<sup>10</sup> De acuerdo con la Figura 1, el potencial de ionización del O 1s se encuentra alrededor de 539 eV, análogamente al ácido trifluoroacético.<sup>9</sup> A energías mayores, se encuentran otras transiciones resonantes que corresponderían a las transiciones  $\text{O } 1s \rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{O})$  y  $\text{O } 1s \rightarrow \sigma^*(\text{C}=\text{O})$ , respectivamente. A estas energías también es esperable que ocurran transiciones desde el O 1s hacia orbitales de tipo Rydberg centrados en los átomos de oxígeno.<sup>10</sup>

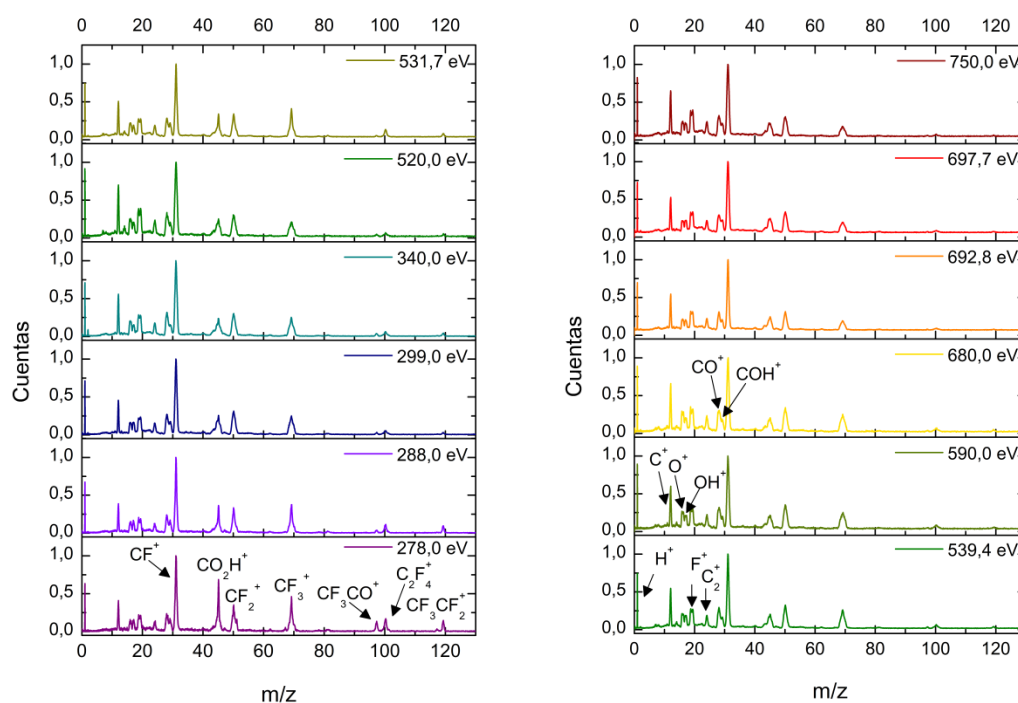
Estudios previos, revelan que en los espectros de RTI en la zona del F 1s no es posible distinguir las diferentes transiciones  $\text{F } 1s \rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{F})$ . En este sentido, el APFP permite una alta variedad de ese tipo de transiciones, sin embargo, el espectro de RTI presenta la misma forma que para otros compuestos fluorados: una banda ancha centrada a 692,8 eV.<sup>11</sup> El potencial de ionización de los electrones F 1s en el APFP se encuentra aproximadamente a 698 eV.

### 3.7.2.2 Estudio de los mecanismos de foto-fragmentación

#### 3.7.2.2.1 Espectros PEPICO

Los espectros PEPICO correspondientes a la zona de la capa cerrada fueron conseguidos a 278,0, 288,0, (transición resonante C 1s), 299,0 (potencial de ionización del C 1s), 340,0, 520,0, 531,7 (transición resonante O 1s), 539,4 (potencial de ionización O 1s), 590,0, 680,0, 692,8 (transición resonante F 1s), 697,7 y 750,0 eV utilizando la línea de luz SGM del LNLS (Figura 3). La Tabla 4 lista la evolución de los fragmentos iónicos en función de la energía incidente. La tendencia general es el incremento de los procesos de atomización y la disminución de los fragmentos pesados ( $m/z \geq 45$ ) conforme aumenta la energía. Para los fragmentos iónicos  $\text{CF}^+$ ,  $\text{C}_2\text{F}^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{F}_2^+$  y  $\text{C}_2\text{F}_3^+$  no se observó un comportamiento definido, esto es entendible ya que los mismos pueden ser originados mediante diversos procesos de fragmentación.

En estos espectros no se observan fragmentos doblemente cargados o fragmentaciones específicas de sitio.<sup>12</sup>



**Figura 10.** Espectros PEPICO del APFP obtenidos entre 278,0 y 750,0 eV en la línea de luz SGM.

**Tabla 4.** Áreas relativas % correspondiente a los fragmentos detectados en los espectros PEPICO del APFP obtenidos entre 278,0 eV y 750,0 eV

Ión	m/z	Áreas relativas %											
		278,0 eV	288,0 eV	299,0 eV	340,0 eV	520,0 eV	531,7 eV	539,4 eV	590,0 eV	680,0 eV	692,8 eV	697,7 eV	750,0 eV
H <sup>+</sup>	1	5,95	6,21	6,59	6,13	5,86	6,73	7,34	7,87	8,17	6,85	6,58	7,37
C <sup>+</sup>	12	8,06	8,16	8,75	10,21	9,48	9,98	10,69	10,77	11,59	11,64	10,32	12,55
O <sup>+</sup>	16	4,25	4,74	4,34	4,61	7,62	6,56	5,94	7,32	5,59	6,06	5,76	6,47
OH <sup>+</sup>	17	3,00	3,90	4,51	5,75	1,84	3,74	6,18	4,95	8,14	3,82	3,42	4,02
F <sup>+</sup>	19	9,64	9,86	11,71	11,90	10,59	11,66	11,55	12,01	10,17	14,02	15,56	15,40
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	24	3,66	4,19	4,55	4,92	4,36	4,73	5,09	5,42	5,54	5,61	5,65	6,26
CO <sup>+</sup>	28	5,76	5,81	6,58	7,05	5,24	5,78	6,46	7,02	6,94	6,19	5,96	6,45
COH <sup>+</sup>	29	2,77	3,18	3,65	3,34	2,26	3,53	2,91	3,10	2,79	3,20	3,92	3,55
CF <sup>+</sup>	31	21,63	23,03	23,17	22,04	15,41	21,28	21,54	20,21	19,83	23,72	23,17	21,49
C <sub>2</sub> F <sup>+</sup>	43	2,34	1,86	1,46	1,55	1,72	2,56	2,33	2,31	2,20	2,41	1,31	1,67
COOH <sup>+</sup>	45	10,39	7,57	7,71	7,40	3,53	5,79	4,69	4,38	4,04	5,35	5,89	4,72
CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	50	7,98	8,47	8,75	7,51	4,93	7,24	7,46	7,46	7,18	6,56	7,40	6,28
C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	62	0,14	0,25	0,24	0,21	0,11	0,20	0,32	0,22	0,00	0,22	0,32	0,14

CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	69	8,53	9,04	6,38	5,69	3,30	7,86	6,08	5,63	5,57	3,76	4,01	3,23
CF <sub>2</sub> CO <sup>+</sup>	78	0,18	0,20	0,08	0,13	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> <sup>+</sup>	81	0,33	0,35	0,25	0,19	0,13	0,21	0,33	0,26	0,00	0,17	0,24	0,00
CF <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>	97	1,30	0,37	0,20	0,28	0,12	0,11	0,11	0,08	0,09	0,00	0,06	0,00
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup>	100	2,57	1,86	0,83	0,76	0,38	1,45	0,76	0,81	0,75	0,38	0,35	0,31
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> OH <sup>+</sup>	117	0,25	0,00	0,05	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	119	1,26	0,98	0,21	0,29	0,14	0,45	0,21	0,19	0,21	0,05	0,08	0,09

La energía cinética liberada (ECL) constituye una fuente importante de información para la determinación de los diferentes mecanismos de fotofragmentación.

Los fragmentos CF<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OH<sup>+</sup> y CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub><sup>+</sup> presentan valores de ECL cercanos al valor de la energía térmica (0,05 eV).<sup>13</sup> Fragmentos con ECL ≤ 0,20 eV son originados por fragmentaciones de especies simplemente cargadas, generando en simultáneo especies neutras no detectadas en los espectros PEPICO.<sup>14</sup> En este sentido, el fragmento C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>, por ejemplo, sería generado siguiendo el mismo mecanismo a todas las energías (recordemos que este ión es detectado desde 11,7 eV, energía insuficiente para la generación de iones doblemente cargados).

Por otra parte los valores de ECL correspondientes a la especie CF<sub>3</sub><sup>+</sup> son mayores que 0,20 eV cuando los valores de la energía incidente superan los 299,0 eV, lo que implica que este ión es producido mediante un mecanismo que origina, al menos, otros fragmentos iónicos. De la misma manera, el fragmento iónico COH<sup>+</sup> presenta valores de ECL mayores a 0,20 eV a todas las energías estudiadas.

**Tabla 5.** ECL (eV) de los fragmentos iónicos más relevantes detectados en los espectros PEPICO del APFP adquiridos en la zona energética de la capa cerrada

Ión	Energía cinética liberada (eV)											
	278,0 eV	288,0 eV	299,0 eV	340,0 eV	520,0 eV	531,7 eV	539,4 eV	590,0 eV	680,0 eV	692,8 eV	697,7 eV	750,0 eV
H <sup>+</sup>	1,91	1,81	1,90	1,93	2,37	2,01	2,26	2,17	2,35	1,99	2,01	2,15
C <sup>+</sup>	0,54	0,49	0,51	0,58	0,63	0,59	0,57	0,60	0,60	0,56	0,58	0,64
O <sup>+</sup>	1,16	1,01	1,06	1,13	1,32	1,21	1,34	1,40	1,61	1,17	1,27	1,38
OH <sup>+</sup>	0,61	0,57	0,79	0,72	1,10	0,71	1,09	0,99	0,93	0,69	0,69	0,84
F <sup>+</sup>	1,78	1,92	1,56	1,62	2,04	1,95	1,98	1,86	1,84	1,65	1,67	1,84
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,42	0,38	0,35	0,35	0,40	0,37	0,38	0,38	0,42	0,35	0,39	0,39
CO <sup>+</sup>	0,55	0,45	0,56	0,53	0,74	0,50	0,57	0,70	0,71	0,46	0,53	0,64
COH <sup>+</sup>	0,31	0,33	0,48	0,62	0,51	0,39	0,48	0,44	0,47	0,40	0,50	0,49
CF <sup>+</sup>	0,25	0,23	0,35	0,40	0,44	0,31	0,33	0,41	0,41	0,29	0,38	0,42
COOH <sup>+</sup>	0,08	0,09	0,57	0,60	0,52	0,17	0,54	0,62	0,58	0,51	0,63	0,64
CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,32	0,21	0,35	0,37	0,39	0,29	0,30	0,36	0,36	0,28	0,37	0,37
CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,07	0,08	0,28	0,29	0,32	0,08	0,26	0,36	0,35	0,29	0,33	0,34
C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,09	0,07	0,08	0,14	0,06	0,05	0,17	0,26	0,12	0,00	0,06	0,00
CF <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>	0,03	0,03	0,02	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01	0,00	0,02

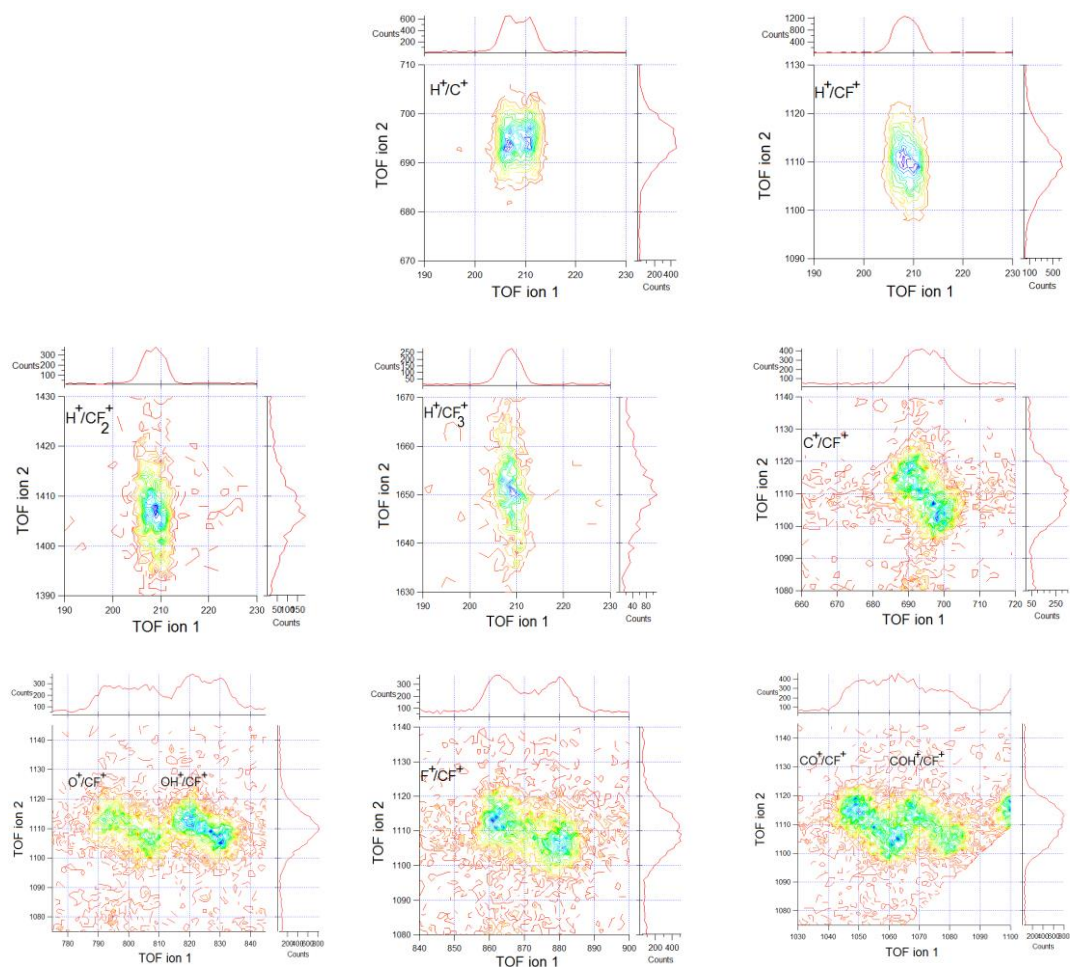
$C_2F_4^+$	0,03	0,04	0,09	0,05	0,10	0,04	0,11	0,14	0,14	0,14	0,10	0,07
$C_2F_4OH^+$	0,03	0,02	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
$CF_3CF_2^+$	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01

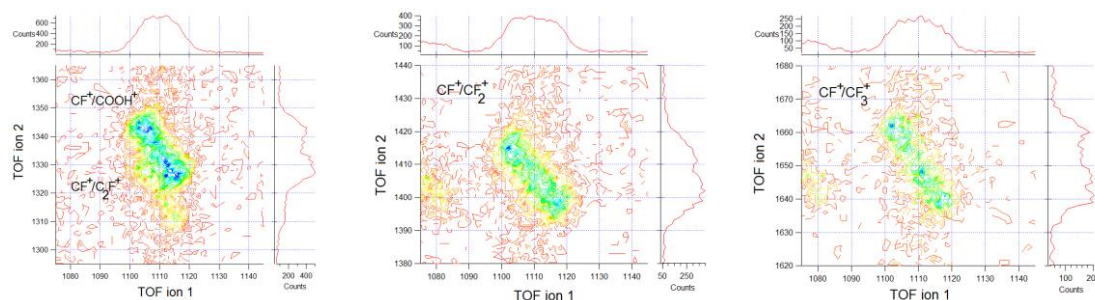
### 3.7.2.2.2 Espectros PEPIICO

La relación entre las pendientes y las formas de las islas de dobles coincidencias generadas en los espectros PEPIICO contiene información importante sobre los mecanismos de fotofragmentación a través de los cuales los iones detectados en coincidencia son generados.<sup>15,16</sup> En esta sección se presenta el análisis del espectro PEPIICO adquirido a 697,7 eV y de las islas de coincidencias presentes en él (Figura 11).

En el caso del APFP las coincidencias que involucran iones  $H^+$  forman islas con forma ovoide en los espectros PEPIICO, lo que implica un mecanismo de disociación concertada.<sup>16</sup> Los iones  $C^+$ ,  $CF^+$  y  $CF_2^+$  detectados en coincidencia con  $H^+$  forman las islas las islas más intensas, esto es, con el mayor número de cuentas.

Las islas de coincidencias restantes presentan forma de paralelogramo con diversas pendientes. En la Tabla 6 se listan las coincidencias que presentan forma de paralelogramo, conjuntamente con sus pendientes experimentales, los mecanismos asignados y las pendientes teóricas correspondientes a los mecanismos propuestos.





**Figura 11.** Islas de coincidencias del espectro PEPIICO del APFP adquirido a 697,7 eV.

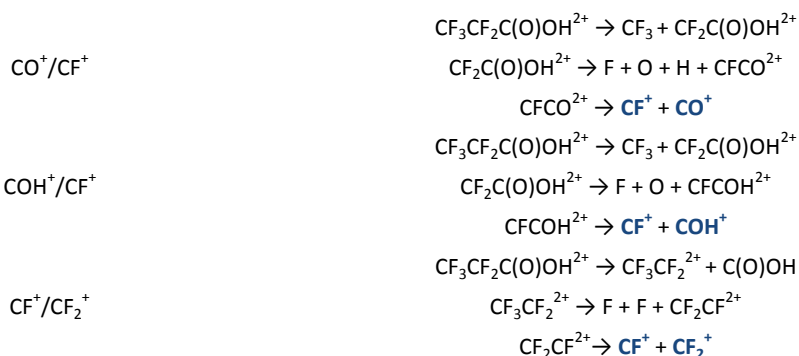
**Tabla 6.** Pendientes experimentales correspondientes a las islas detectadas en los espectros PEPIICO de APFP logrado a 697,7 eV, mecanismos propuestos y pendientes teóricas

Coincidencias	Pendientes experimentales	Pendientes teóricas	Mecanismos propuestos
$O^+/CF^+$	-0,71	-0,72	SDADCS
$OH^+/CF^+$	-0,69	-0,62	SDADCS
$F^+/CF^+$	-0,45	-0,45	SDADCS
$CO^+/CF^+$	-1,00	-1,00	SCD
$COH^+/CF^+$	-0,99	-1,00	SCD
$CF^+/COOH^+$	-1,61	-1,61	SDADCS
$CF^+/CF_2^+$	-1,06	-1,00	SCD
$CF^+/CF_3^+$	-1,37	-1,39	SDADCS

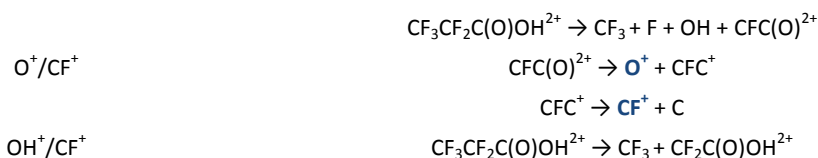
SCD: Separación de cargas diferidas, MSLSCD: Mecanismo secundario luego de la separación de cargas diferidas.

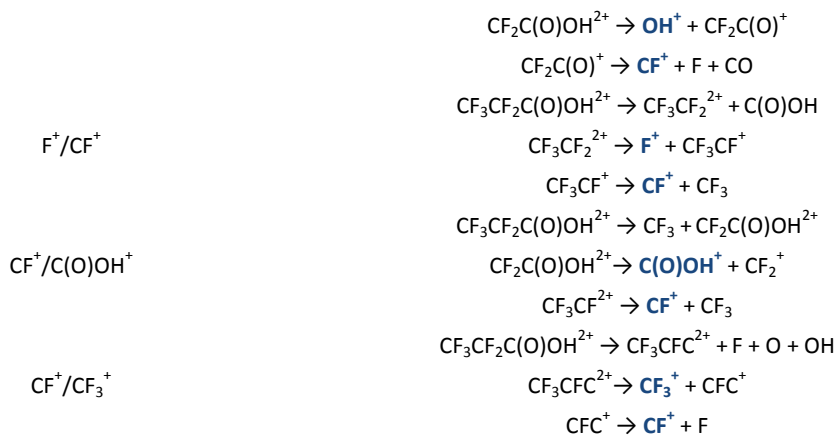
Los mecanismos de fragmentación de tipo SCD y MSLSCD están desarrollados en los Esquemas 1 y 2, respectivamente.

**Esquema 1.** Mecanismos de separación de cargas diferidas propuestos para las coincidencias  $CO^+/CF^+$ ,  $COH^+/CF^+$  y  $CF^+/CF_2^+$  del APFP<sup>+</sup>.



**Esquema 2.** Mecanismos secundarios luego de la separación de cargas diferidas de fragmentación propuestos para las coincidencias  $O^+/CF^+$ ,  $OH^+/CF^+$ ,  $F^+/CF^+$ ,  $CF^+/C(O)OH^+$  y  $CF^+/CF_3^+$  del APFP<sup>+</sup>.





La coincidencia  $\text{COH}^+/\text{CF}^+$  a 294,5 eV ha sido observada en el estudio de la fotofragmentación del trifluoroetanol,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , reportándose una isla con forma ovoide para la misma. En el caso del APFP, la coincidencia entre esos fragmentos registra una forma de paralelogramo a todas las energías estudiadas lo que indica que los mecanismos de fragmentación son diferentes en ambas especies.





### 3.8 Conclusiones

El ácido perfluoropropiónico ha sido estudiado estructuralmente por medio de cálculos computacionales, medidas espectroscópicas y de difracción de rayos X a bajas temperaturas.

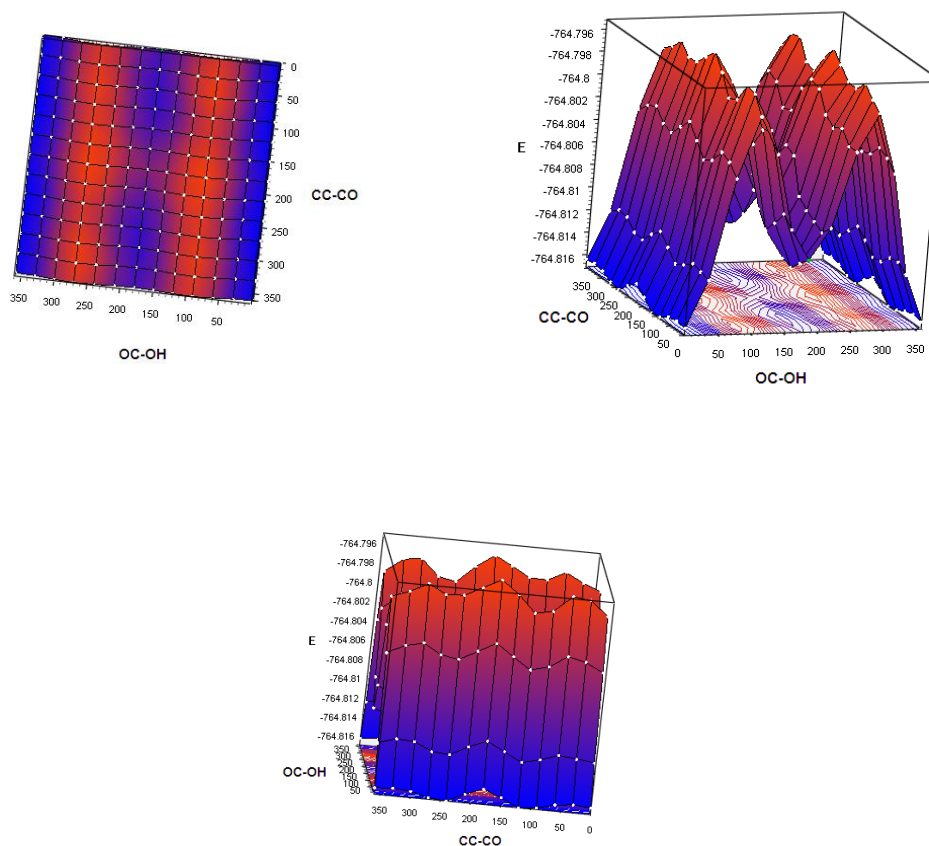
La técnica de aislamiento de matrices a temperaturas criogénicas permitió evidenciar experimentalmente por primera vez la existencia de los tres conformeros del APFP computados por cálculos computacionales.

La evolución fotoquímica del APFP fue estudiada través de la influencia de la radiación sincrotrón en la región comprendida entre 11,7 y 715,0 eV. Diversos eventos de fotofragmentación fueron detectados en el límite del potencial de ionización vertical (11,94 eV) habiéndose encontrado  $\text{COH}^+$  y  $\text{C}_2\text{F}_4^+$  además del ión molecular.<sup>4</sup> Procesos de autoionización o de ionización adiabática podrían explicar la generación de estos iones a energías menores que la correspondiente al potencial de ionización vertical.

En la región energética de capas cerradas se midieron los espectros de rendimiento total de iones alrededor de los potenciales de ionización internos del C 1s, O 1s y F 1s, los cuales se encuentran en total acuerdo con espectros ya reportados correspondientes a especies moleculares fluoradas relacionadas.<sup>9,10</sup> El análisis de los valores de energía cinética liberada obtenidos de espectros PEPICO, en conjunto con los espectros PEPIICO permitió dilucidar diferentes mecanismos de fotofragmentación.



### 3.9 Información suplementaria



**Figura S1.** Superficie de energía potencial del APFP en función de los ángulos diedros  $\varphi(\text{OC-OH})$  y  $\varphi(\text{CC-C(O)})$  mostrada con diferentes perspectivas.

**Tabla S1.** Comparación entre bandas vibracionales experimentales y teóricas corregidas con el factor de escala 0,95<sup>17</sup> y sus asignaciones propuestas

Experimental				MP2/6-311+G(D)								Asignación Propuesta
Gas Phase		Matriz inicial PFFA:Ar (1:500)		<i>gauche-syn</i>		<i>gauche-anti</i>		<i>syn-syn</i>		Dímero		
$\nu / \text{cm}^{-1}$	Int	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Int	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Int	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Int	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Int	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Int	
3576	0,204	3574	*			3586	<1					v(O-H)
		3547	0,113	3556	23			3556	4			
3107	0,087	3228	0,083							3276	100	
1821	0,284	1834	*			1767	<1					v(C=O)
		1813	0,187	1751	66							
		1805	0,076					1745	11			
1779	0,355	1775	0,393							1732	32	
1446	0,056	1457	0,051							1411	5	v(C2-C3)

		1447	0,049						
		1403	0,028			1359	4		
		1393	0,044	1351	13				
1395	0,055	1378	0,040			1338	2		$\nu(\text{C3-4})$
		1372	0,043						
		1366	0,047		1326	<1			$\nu(\text{C2-3})$
				1307	23				
1339	0,192	1335	0,307			1306	11		$\nu(\text{C3-4})$
				1302	<1				
1279	0,091	1290	0,197			1245	10		$\delta_{\text{sciss}}(\text{COH})$
				1201	<1				$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$
		1240	0,372	1197	20				$\delta_{\text{sciss}}(\text{COH})$
						1192	15		$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$
		1236	0,752			1189	16		
1235	1,000			1188	<1				$\delta_{\text{sciss}}(\text{COH})$
				1183	85				
		1224	1,000			1182	40		
						1181	5		$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$
				1173	38				
				1168	<1				
1205	0,205	1208	0,323			1167	10		$\delta_{\text{sciss}}(\text{COH})$
		1203	0,263			1162	4		
		1193	0,15		1153	<1			$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2)$
				1144	44				
1173	0,391	1174	0,634			1136	26		$\nu_{\text{s}}(\text{CF}_2)$
						1121	7		$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2)$
		1142	0,109			1115	4		$\nu_{\text{s}}(\text{CF}_2)$
1134	0,217	1136	0,175	1108	61				$\nu_{\text{s}}(\text{CF}_2)$
		1122	0,133		1086	<1			$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2)$
		1040	0,363			1002	17		
		1035	0,604	996	35				$\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$
1034	0,397	1019	0,11			994	13		
				989	<1				
900	0,037	922	0,186			827	12		$\delta_{\text{wagg}}(\text{COH})$
						754	1		
		791	0,116			752	1		$\delta(\text{OCO})$
775	0,044	771	0,112	745	6				$\delta_{\text{wagg}}(\text{COH})$
				739	<1				$\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$
		763	0,119	735	<1	737	<1		

						730	<1					$\delta_{\text{wagg}}(\text{COH})$
										728	2	$\delta_{\text{twist}}(\text{COH})$
		717	0,167									
714	0,094	712	0,157							675	5	
		701	0,086									
												$\delta_{\text{sciss}}(\text{OCO})$
		682	0,079			667	<1					
676	0,163									653	5	
		673	0,130									
				651	26							
										631	<1	$\delta_{\text{sciss}}(\text{CF}_2)$
621	0,071	622	0,102	610	24	586	<1					
		616	0,141							590	<1	$\delta(\text{COH})$
										580	2	
				584	1							$\delta_{\text{sciss}}(\text{CF}_3)$
580	0,034	579	0,064			562	<1					$\delta(\text{COH})$
										554	1	
												$\delta_{\text{twist}}(\text{COH})$
						547	3					
		542	0,082	527	4							
						519	<1			519	1	$\delta_{\text{sciss}}(\text{CF}_3)$
543	0,059			518	3							$\delta_{\text{sciss}}(\text{CF}_2)$
		525	0,031									
						494	<1	514	<1	504	1	$\delta_{\text{sciss}}(\text{CF}_3)$
												$\delta_{\text{wagg}}(\text{COH})$
						488	<1					
				482	2							$\delta_{\text{sciss}}(\text{CF}_3)$
								402	<1			$\delta_{\text{twist}}(\text{CF}_3)$
								400	<1			$\delta_{\text{sciss}}(\text{CF}_3)$
										380	1	$\delta_{\text{twist}}(\text{CF}_3)$
						371	<1					$\delta_{\text{sciss}}(\text{CF}_2)$
										370	<1	$\delta_{\text{sciss}}(\text{CF}_2)$
				366	<1							$\delta(\text{OCO})$
				362	<1							$\delta_{\text{twist}}(\text{CF}_3)$
						360	<1					$\delta(\text{OCO})$
		344	<1	343	<1	347	<1	345	<1			$\delta_{\text{wagg}}(\text{CF}_3)$
								325	<1			$\delta(\text{OCO})$
										287	1	$\delta_{\text{twist}}(\text{CF}_2)$
		278	<1	279	<1	270	<1	277	1			$\delta_{\text{wagg}}(\text{CF}_2)$
		243	<1	256	<1	243	<1					$\delta_{\text{twist}}(\text{CF}_2)$
		208	<1	206	<1	207	<1	209	<1			$\delta_{\text{twist}}(\text{CF}_3)$
		141	<1	138	<1	149	<1	143	<1			$\delta_{\text{sciss}}(\text{CCC})$
										97	<1	$\delta(\text{OCO})$
										70	<1	$\tau(\text{H}\cdots\text{O})$

69	<1	72	<1	91	<1	43	<1	$\tau(\text{C3-C4})$
						13	<1	$\delta_{\text{sciss}}(\text{OH}\cdots\text{O})$
24	<1	38	<1	28	<1	9	<1	$\tau(\text{C2-C3})$

\*Bandas que aparecen a los 30 minutos de irradiación

**Tabla S2.** Información cristalográfica obtenida del análisis estructural y del refinamiento del APFP (CCDC 1471202)

Fórmula empírica	$\text{C}_3\text{HF}_5\text{O}_2$
Peso / $\text{g mol}^{-1}$	164,04
Temperatura / K	156,0(1)
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
$a$ / Å	10,9411(16)
$b$ / Å	5,0964(6)
$c$ / Å	9,7342(13)
$\alpha$ /°	90
$\beta$ /°	107,431(14)
$\gamma$ /°	90
Volumen / Å <sup>3</sup>	517,85(12)
$Z$	4
$\rho_{\text{calc}}$ / $\text{mg mm}^{-3}$	2,104
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	0,276
$F(000)$	320,0
Tamaño del cristal / $\text{mm}^3$	$0,3 \times 0,1344 \times 0,1217$
$2\theta$ - rango de colección de datos	7,8 a 50,08°
Rango de índices	$-12 \leq h \leq 13, -5 \leq k \leq 6, -10 \leq l \leq 11$
Reflexiones colectadas	2579
Reflexiones independientes	902[R(int) = 0,0312]
Datos/restricciones/parámetros	902/0/95
Ajuste $F^2$	1,067
Índices $R$ finales [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0350, wR_2 = 0,0826$
Índices $R$ finales [all data]	$R_1 = 0,0449, wR_2 = 0,0899$
Mayor diferencia pico/agujero / $e \text{ Å}^{-3}$	0,19/-0,25

**Tabla S3.** Parámetros correspondientes a las estructuras optimizadas del APFP y del APFP+ utilizando las aproximaciones B3LYP/6-3111+G(D) y UB3LYP/6-3111+G(D), respectivamente, en Å y °

Parámetro	PFPA	PFPA <sup>+</sup>
	B3LYP	UB3LYP
H-O11	0,971	0,981
O11-C2	1,336	1,280

C2-C3	1,555	1,755
C2-O5	1,194	1,189
C3-C4	1,558	1,607
C3-F6	1,345	1,301
C3-F7	1,357	1,301
C4-F8	1,336	1,325
C4-F9	1,343	1,319
C4-F10	1,336	1,316
H-O11-C2	108,9	114,2
O11-C2-C3	110,3	109,4
O11-C2-O5	126,5	136,3
C3-C2-O5	110,3	109,4
C2-C3-C4	114,0	105,2
C2-C3-F6	108,5	107,2
C2-C3-F7	109,6	105,7
C4-C3-F6	107,7	112,9
C4-C3-F7	108,2	112,8
C3-C4-F8	111,2	108,3
C3-C4-F9	109,4	108,2
C3-C4-F10	110,2	106,8
F6-C3-F7	108,6	112,3
F8-C4-F9	108,7	110,8
F8-C4-F10	108,7	111,2
F9-C4-F10	108,7	111,4
H-O11-C2-O5	0,0	-0,8
H-O11-C2-C3	-179,6	179,8
O11-C2-C3-C4	-66,8	-105,8
O11-C2-C3-F6	173,1	133,8
O11-C2-C3-F7	54,6	13,8
C4-C3-C2-O5	113,6	74,6
F6-C3-C2-O5	-6,5	-45,8
F7-C3-C2-O5	-125,0	-165,8
C2-C3-C4-F8	68,7	54,8
C2-C3-C4-F9	-51,3	-65,4
C2-C3-C4-F10	-170,7	174,6
F8-C4-C3-F6	-170,7	171,4
F9-C4-C3-F6	69,2	51,3
F10-C4-C3-F6	-50,2	-68,8
F8-C4-C3-F7	-53,5	-60,0

F9-C4-C3-F7	-173,5	179,9
F10-C4-C3-F7	67,0	59,8



### 3.10 Referencias

---

- 1 Maçôas, E. M. S.; Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Fausto, R.; Räsänen, M. Internal Rotation in Propionic Acid: Near-Infrared-Induced Isomerization in Solid Argon. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 3617–3625.
- 2 Grubbs II, G. S.; Serrato III, A.; Obenchain, D. A.; Cooke, S. A.; Novick, S. E.; Lin, W. J. *Mol. Spect.* **2012**, *275*, 1–4.
- 3 Crowder, G. A. *J. Fluorine Chem.* **1971**, *1*, 385–389.
- 4 Utsunomiya, C.; Kobayashi, T.; Nagakura, S. Photoelectron Spectra of Hydrogen-bonded Complexes. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1979**, *52*, 3223–3225.
- 5 Brei-Im, B.; Fuchs V.; Kebarle, P. Autoionization and fragmentation Processes in Methanol and Ethanol. *Int. J. Mass Spect. Ion Phys.* **1971**, *6*, 279–289.
- 6 Jochims, H.W.; Schwell, M.; Baumgärtel, H.; Leach S. Photoion mass spectrometry of adenine, thymine and uracil in the 6–22 eV photon energy range. *Chem. Phys.* **2005**, *314*, 263–282.
- 7 Dujardin, G.; Leach, S.; Dutuit, O.; Govers, T.; Guyon, P.M. Autoionization processes in sym-trifluorobenzene and hexafluorobenzene: Studies involving threshold photoelectrons and ion fluorescence. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 644–657.
- 8 Zha, Q.; Nishimura, T.; Bertrand, M. J.; Meisels, G. G. Fragmentation of Acetic Acid Ions with Selected internal Energies. *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1991**, *107*, 515–529.
- 9 Robin, M. B.; Ishii, I.; McLaren, R.; Hitchcock, A. P. Fluorination Effects on the Inner-shell Spectra of Unsaturated Molecules. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1988**, *47*, 53–92.
- 10 Berrueta Martínez, Y.; Bava, Y.B.; Erben, M.F.; Cavasso Filho, R.L.; Romano, R.M.; Della Védova, C.O. Photoexcitation, Photoionization, and Photofragmentation of CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(O)Cl Using Synchrotron Radiation between 13 and 720 eV. *J. Phys. Chem. A*. **2015**, *119*, 1894–1905.
- 11 Ibuki, T.; Shimada, Y.; Hashimoto, R.; Nagaoka, S.; Hino, M.; Okada, K.; Suzuki, I. H.; Morishita, Y.; Tamenori, Y. Photofragmentation of C, F and S K-shell excited CF<sub>3</sub>SF<sub>5</sub> studied by PEPICO and PIPICO spectroscopy. *Chem. Phys.* **2005**, *314*, 119–126.
- 12 Habenicht, W.; Baiter, H.; Müller-Dethlfs, K.; Schlag, E. W. Memory Effects”in Molecular Fragmentation Induced by Site-Specific Core Excitation Using a Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometer. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6774–6780.
- 13 Santos, A. C. F.; Lucas, C. A.; de Souza, G. G. B. Dissociative Photoionization of SiF<sub>4</sub> Around the Si 2p edge: a New TOFMS Study with Improved Mass Resolution. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, *114-116*, 115–121.
- 14 Cortés, E.; Della Védova, C.O.; Geronés, M.; Romano, R.M.; Erben, M.F. Perchloromethyl Mercaptan, CCl<sub>3</sub>SCl, Excited with Synchrotron Radiation in the Proximity of the Sulfur and Chlorine 2p Edges: Dissociative Photoionization of Highly Halogenated Species. *J. Phys. Chem. A*. **2009**, *113*, 9624–9632.
- 15 Eland, J. H. A New Two-Parameter Mass Spectrometry. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 381–387.
- 16 Simon, M.; Lebrun, T.; Martins, R.; de Souza, G. G. B.; Nenner, I.; Lavollee, M.; Morin, P. Multicoincidence Mass Spectrometry Applied to Hexamethyldisilane Excited Around the Silicon 2p Edge. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5228–5237.

---

17 NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101. Release 16a, August 2013, Editor: Russell D. Johnson III  
<http://cccbdb.nist.gov>

# 4

## CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(O)Cl

---

### 4.1 Resumen

El cloruro de perfluorobutanoilo (CPFB) fue sintetizado y subsecuentemente caracterizado mediante espectroscopia infrarroja.

La estructura electrónica del CPFB fue estudiada en la zona energética de valencia y de la capa cerrada mediante la utilización de radiación sincrotrón. La espectroscopia de rendimiento total de iones permitió la detección de potenciales de ionización internos de la especie en estudio, incluyendo las zonas de Cl 2p, C 1s, O 1s y F 1s, y de transiciones electrónicas resonantes. La asignación de las diferentes transiciones pudo realizarse mediante la asistencia de cálculos químico cuánticos de tipo NBO y de estudios similares reportados en la bibliografía.

Diferentes mecanismos de fotofragmentación fueron esclarecidos a través del análisis de los espectros PEPICO y PEPICO.

### 4.2 Síntesis

El CPFB fue sintetizado por medio de la reacción entre el ácido perfluorobutanóico, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(O)OH, y el pentacloruro de fósforo, PCl<sub>5</sub>, de acuerdo con el método habitual.<sup>1</sup> Así, 6,0 ml (49 mmol) de ácido perfluorobutanóico fueron lentamente agregados por medio de una ampolla de compensación anexada a un balón de dos bocas conteniendo 12,50 g (60 mmol) de PCl<sub>5</sub>. Dos trampas en “U” inmersas en baños de (-50 °C y -80°C, respectivamente) fueron conectadas a una columna de destilación, conectada a su vez a una de las bocas del balón antes mencionado. Una bocha conteniendo CaCl<sub>2</sub> fue conectada en el extremo del diseño experimental. A continuación se hizo reaccionar la mezcla de CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(O)OH y PCl<sub>5</sub> a 70° durante 2 horas. Los productos volátiles generados, HCl y CPFB, fueron colectados en las trampas mantenidas a -80 y a -50 °C, respectivamente. Finalizada la reacción, el remanente de HCl fue removido de la trampa de -50 °C por medio de sucesivas destilaciones trampa a trampa. Finalmente la pureza del CPFB fue verificada mediante espectroscopia FTIR en fase gaseosa.

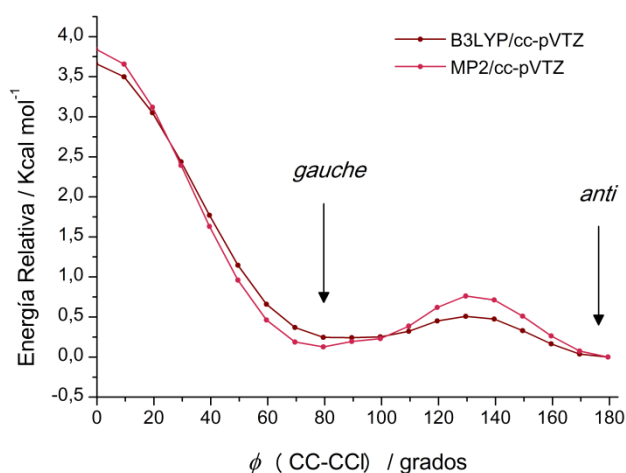
### 4.3 Cálculos computacionales

Grubbs *et al.* estudiaron la estructura molecular del CPFB por medio de espectroscopia de microondas y cálculos químico cuánticos. Ellos concluyeron que a temperatura ambiente el

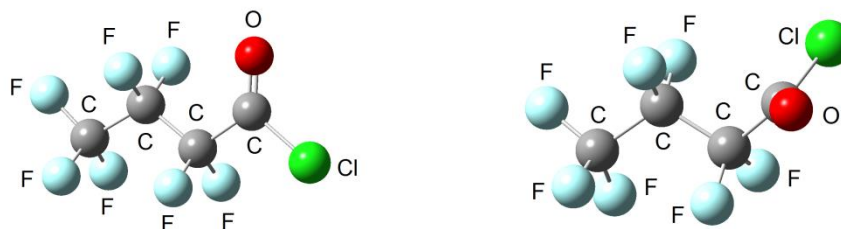
CPFB presenta una única conformación, correspondiente a una estructura en la que los átomos de carbono, oxígeno y cloro están en el mismo plano, con un ángulo diedro  $\phi(\text{CC-Cl})$  de  $180^\circ$  (con orientación *anti* entre los enlaces C-Cl y C-C). Sin embargo, en base a resultados obtenidos para especies similares la presencia de un segundo conformero con orientación *gauche* del grupo  $-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  no puede ser despreciada (orientación *gauche* entre los enlaces C-Cl y C-C). Los cálculos químico cuánticos realizados en este trabajo de tesis con el nivel de aproximación B3LYP/6-311+G(D) revelan que los momentos dipolares para las especie *anti* y *gauche* (0,8635 y 0,8919 D, respectivamente) son similares para ambos conformeros.

Con el objetivo de profundizar el estudio conformacional se calculó la curva de energía potencial del CPFB en función del ángulo diedro  $\phi(\text{CC-Cl})$  utilizando las aproximaciones MP2/cc-pVTZ y B3LYP/cc-pVTZ (Figura 1). Esta curva presenta dos mínimos, correspondientes a las conformaciones *gauche* y *anti*, con valores de ángulo diedro  $\phi(\text{CC-Cl})$  de aproximadamente  $80^\circ$  y  $180^\circ$ , respectivamente. En ambos casos, la cadena de carbonos presenta una conformación de tipo *anti*. La estructura de los mínimos fue luego optimizada (Figura 2) utilizando las mismas aproximaciones y las correspondientes frecuencias vibracionales fueron calculadas.

La población de ambos conformeros fue calculada utilizando la distribución de Boltzmann y teniendo en cuenta la doble degeneración del conformero *gauche*. La Tabla 1 compara la energía relativa total, la energía libre de Gibbs, el ángulo diedro  $\phi(\text{CC-Cl})$  y el porcentaje de la población del conformero *gauche* del CPFB obtenidas con distintos métodos teóricos a temperatura ambiente.



**Figura 1.** Curva de energía potencial en función del ángulo diedro  $\phi(\text{CC-Cl})$  del CPFB.



**Figura 2.** Estructuras optimizadas de los conformeros *anti* (izquierda) y *gauche* (derecha) del CPFB.

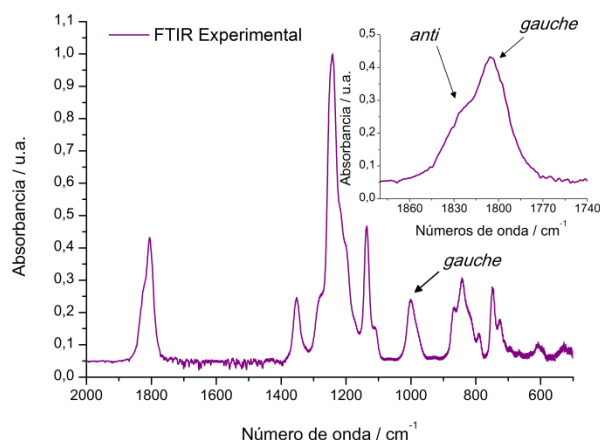
**Tabla 1.** Energías totales ( $\Delta E$ ) y libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) relativas, en  $\text{Kcal mol}^{-1}$ , población y ángulo diedro  $\phi(\text{CC}-\text{CCl})$  calculado para el conformero *gauche* del CPFB

Aproximación	$\Delta E^a$	$\Delta G^b$	% $X^c$	$\phi(\text{CC}-\text{CCl})$
B3LYP/cc-pVTZ	0,21	-0,30	76,9	88,5°
MP2/cc-pVTZ	0,06	0,08	63,5	77,9°

<sup>a</sup> $\Delta E = E_{\text{gauche}} - E_{\text{anti}}$  <sup>b</sup> $\Delta G = G_{\text{gauche}} - G_{\text{anti}}$  <sup>c</sup>Abundancia relativa del conformero *gauche* calculada utilizando la distribución de Boltzmann a 298 K.

#### 4.4 Espectro Infrarrojo

El espectro infrarrojo de la fase gaseosa del CPFB se presenta en la Figura 3. Es sabido que el modo normal vibracional correspondiente al estiramiento carbonílico es sensible a su origen conformacional.<sup>2,3</sup> Como se muestra en la Figura 3 la banda correspondiente al estiramiento  $\text{C}=\text{O}$  presenta un máximo a  $1806 \text{ cm}^{-1}$  con un hombro a aproximadamente  $1824 \text{ cm}^{-1}$ , de acuerdo a los cálculos químico cuánticos, es posible asignar estas bandas a los conformeros *gauche* y *anti*, respectivamente (Tabla S1 y Figura S1).



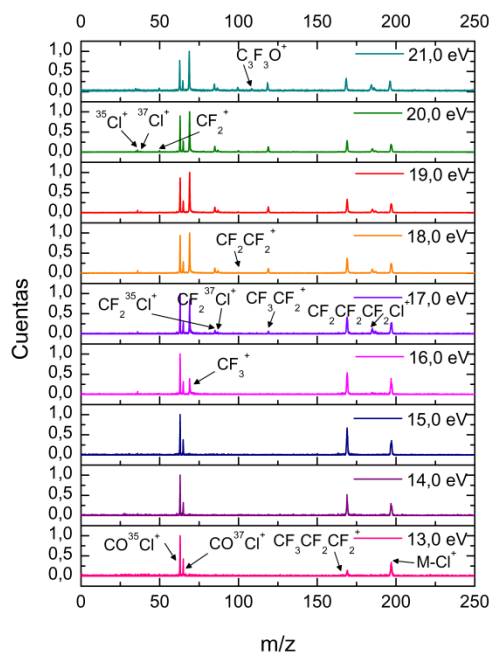
**Figura 3.** Espectro FTIR de la fase gaseosa del CPFB.

## 4.5 Estudio electrónico

### 4.5.1 Zona de valencia

#### 4.5.1.1 Estudio de los mecanismos de fotofragmentación

Varios espectros PEPICO fueron adquiridos en la zona energética de valencia (7,0–21,0 eV) en la línea de luz TGM del LNLS (Figura 4). A energías menores de 12,0 eV no se observan iones derivados del CPF<sub>3</sub>, lo que evidencia la presencia del primer potencial de ionización por encima de ese valor. Pese a las bajas energías utilizadas el ión molecular no ha sido detectado en estos espectros. El fragmento más pesado detectado en los espectros PEPICO corresponde a la pérdida de un átomo de cloro del ión molecular ( $m/z=197$ ). Por debajo de 17,0 eV los isotopómeros correspondientes al ión C(O)Cl<sup>+</sup> ( $m/z=63/65$ ) predominan en el espectro, mientras que por encima de esta energía prevalece el ión con  $m/z=69$  (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>). Los fragmentos CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, Cl<sup>+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>F<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sup>+</sup> también pueden observarse en estos espectros. Llama la atención la detección de los iones CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, C<sub>3</sub>F<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y CF<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, los cuales son generados a partir de un proceso de reordenamiento.



**Figura 4.** Espectros PEPICO del CPF<sub>3</sub> obtenidos entre 13,0 y 21,0 eV en la línea de luz TGM del LNLS.

##### 4.5.1.1.1 Perfil de energía

Los procesos de disociación originados por la fragmentación de un enlace covalente del ión molecular fueron estudiados computacionalmente. En este sentido las estructuras del ión molecular y de los dos fragmentos originados por dicha fragmentación fueron optimizadas (MP2/cc-pVTZ, B3LYP/cc-pVTZ y B3LYP/6-311+G(D)) y sus energías fueron utilizadas para calcular las respectivas energías de disociación (Tabla 2).

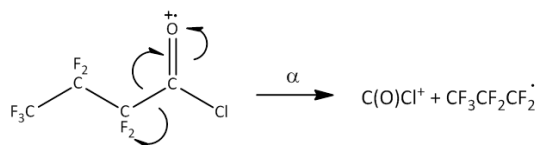
De acuerdo a la Tabla 2, la generación de las especies CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sup>+</sup> y C(O)Cl<sup>+</sup> es energéticamente favorable comparada con la formación de CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> y C(O)Cl<sup>+</sup>. Si bien

ambos iones,  $\text{C(O)Cl}^+$  y  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^+$ , son generados y detectados a 13 eV (y a energías mayores), el ión  $\text{C(O)Cl}^+$  prevalece sobre  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^+$ , en acuerdo con los cálculos computacionales. Una ruptura del tipo  $\alpha$  puede ser la responsable de estas fragmentaciones (Esquema 1).

**Tabla 2.** Energías de diversas fragmentaciones calculadas con diferentes niveles de aproximación para  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)Cl}^+$

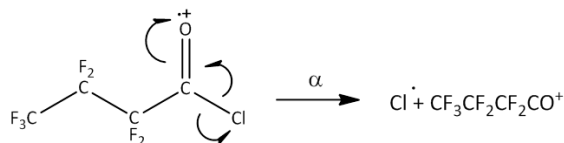
Fragmentación	$\Delta E$ (eV)		
	B3LYP /6-311+G(D)	B3LYP /cc-pVTZ	MP2 /cc-pVTZ
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)Cl}^{*+} \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^{\cdot+} + \text{C(O)Cl}^+$	-0,11	0,11	-0,28
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)Cl}^{*+} \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^+ + \text{C(O)Cl}^{\cdot+}$	0,57	0,51	0,55
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)Cl}^{*+} \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)}^{\cdot+} + \text{Cl}^+$	6,78	7,17	7,01
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)Cl}^{*+} \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)}^+ + \text{Cl}^{\cdot+}$	0,39	0,53	0,09
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)Cl}^{*+} \rightarrow \text{CF}_3^{\cdot+} + \text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)Cl}^+$	0,43	0,53	0,44
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)Cl}^{*+} \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)Cl}^{\cdot+}$	0,99	1,08	1,02

**Esquema 1.** Mecanismo de formación propuesto para la formación de la especie  $\text{C(O)Cl}^+$ .



Como se mencionó anteriormente, el ión  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)}^+$  es el fragmento más pesado observado en los espectros PEPICO conseguidos en la zona energética de valencia. Este hecho, en conjunto con la detección del ión  $\text{Cl}^+$  a energías mayores a 19,0 eV, es reproducido por los cálculos computacionales presentados en la Tabla 2, los cuales demuestran que la generación de la especie  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)}^+$  es energéticamente favorable a la generación del  $\text{Cl}^+$ . La ruptura del enlace  $\text{RC(O)-Cl}$  puede ser explicada en términos de otra ruptura  $\alpha$  (Esquema 2).

**Esquema 2.** Mecanismo de formación propuesto para la formación de la especie  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}^+$ .



En la Figura 4 puede observarse que el ión trifluorometilo ( $\text{CF}_3^+$ ) es uno de los iones más abundantes a energías mayores de 17,0 eV. La formación del  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)Cl}^+$ , a su vez, no es detectada a ninguna de las energías mencionadas (13,0–21,0 eV). La formación del  $\text{CF}_3^+$  y la falta de evidencia de la formación del  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)Cl}^+$ , no es consistente con los cálculos computacionales (Tabla 2), los cuales establecen que la formación del  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)Cl}^+$  es energéticamente más favorable que la formación del  $\text{CF}_3^+$ . Este fenómeno puede ser

explicado en términos de que el ión  $\text{CF}_3^+$  tal vez sea generado a partir de un proceso de disociación secundario, involucrando, especies como  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})^+$ . Un caso similar fue observado por Yao Lin *et al.* en el caso de la fotofragmentación del  $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ .<sup>4</sup> Otra explicación alternativa se puede encontrar en la fragmentación de la especie  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}^+$  seguida por un reordenamiento subsecuente, de forma similar a la generación del ión  $\text{HCl}^+$  en la fotofragmentación del  $\text{ClC}(\text{O})\text{SCH}_3$ .<sup>5</sup>

#### 4.5.2 Zona de la capa cerrada

##### 4.5.2.1 Espectros de rendimiento total de iones

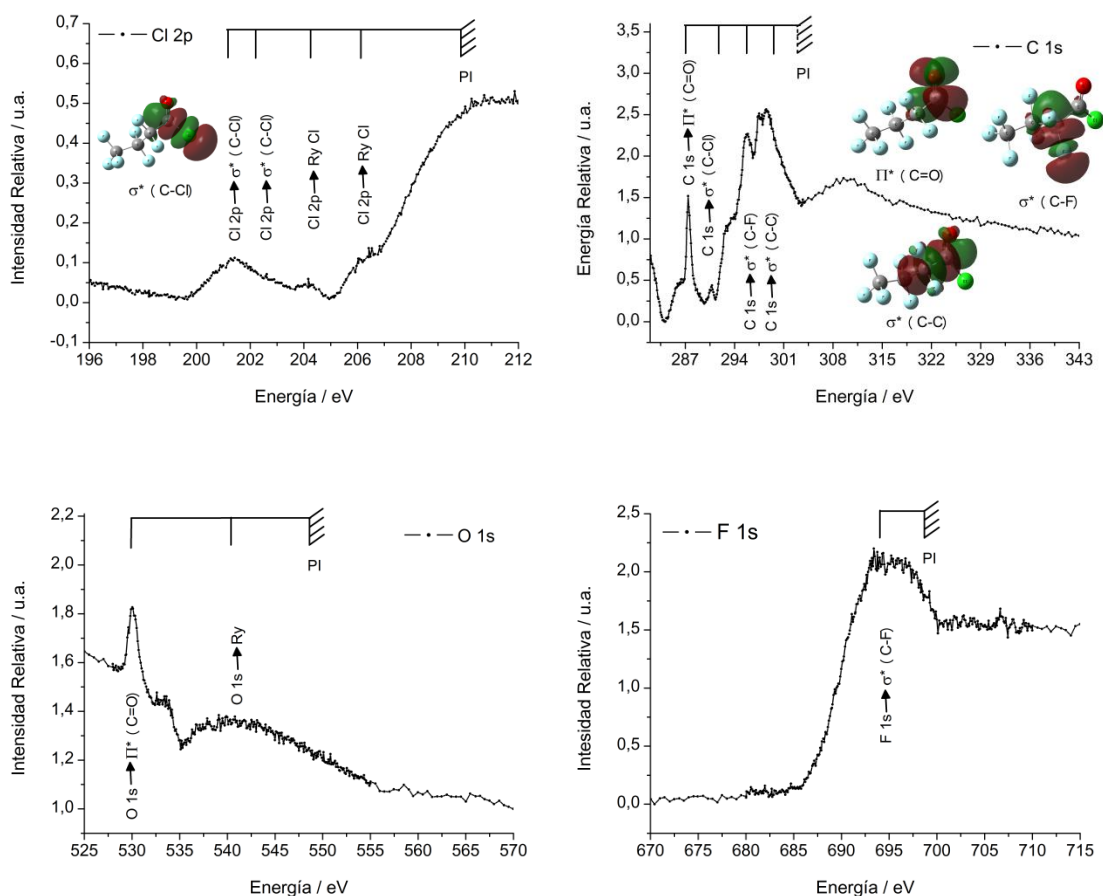
La Figura 5 presenta cuatro espectros de RTI adquiridos alrededor de cuatro potenciales de ionización internos de CPF<sub>3</sub>B (Cl 2p, C 1s, O 1s y F 1s). La línea de luz TGM fue utilizada para la obtención del espectro de RTI del Cl 2p, mientras que los espectros restantes fueron conseguidos utilizando la línea SGM.

El espectro de RTI del CPF<sub>3</sub>B alrededor del potencial de ionización del C 1s presentado en la Figura 5 es resultado de promediar tres espectros análogos, los restantes tres espectros ilustrados en esa figura son producto de promediar dos espectros cada uno. La resolución de los espectros de Cl 2p, C 1s, O 1s y F 1s es de 0,05, 0,1, 0,1 y 0,5 eV, respectivamente. El tiempo de la toma de muestra fue de 3 segundos por paso en todos los casos.

A energías menores de los potenciales de ionización se pueden observar varios picos en los espectros de RTI correspondientes a la generación de iones a través de procesos de tipo Auger iniciados con transiciones electrónicas resonantes. El espectro de RTI correspondiente al C 1s presenta la mayor cantidad de estas transiciones lo cual puede estar relacionado con un mejor solapamiento entre el orbital inicial (C 1s) y los orbitales finales (LUMO, LUMO+1, LUMO+2, etc). Con el objetivo de asignar cada una de las transiciones resonantes el diagrama de orbitales moleculares de ambos conformeros fue determinado por medio de cálculos químico cuánticos de tipo NBO utilizando el nivel de aproximación BP86/6-311+G(D) (Tabla S2). De manera complementaria, para lograr la asignación de todos los picos de los espectros de RTI se realizaron comparaciones con estudios similares publicados en la literatura.<sup>6,7</sup>

De acuerdo con Deleuze *et. al.*, las energías de ionización son fuertemente dependientes de la estructura y de las conformación molecular.<sup>8,9,10</sup> Si bien la energía de NBOs análogos del CPF<sub>3</sub>B presentan diferencias sutiles entre ambos conformeros, éstas diferencias se ven disminuidas y se hacen despreciables cuando se calcula la diferencia de energía entre pares de NBO.





**Figura 5.** Espectros de rendimiento total de iones del CPFB alrededor de los potenciales de ionización del Cl 2p, C 1s, O 1s y F 1s. Se ilustran también algunas transiciones resonantes, los potenciales de ionización (PI) y algunos orbitales moleculares.

#### 4.5.2.1.1 Cl 2p

El potencial de ionización del Cl 2p del CPFB se encuentra alrededor de 211 eV, en coincidencia con los valores reportados para especies que contienen átomos de cloro unidos a grupos carbonílicos.<sup>11</sup> Por debajo del potencial de ionización de los electrones 2p del átomo de cloro tres bandas anchas pueden ser observadas en este espectro, localizadas a 201,2, 204,2 y 206,0 eV. Luego de realizar una corrección de la línea de base y de una deconvolución de las mencionadas bandas (Figura 2S), la banda ubicada a 201,2 eV pudo ser resuelta en dos picos, localizados cada uno a 201,2 y 202,4 eV. Estos picos, con una intensidad relativa de 2:1 y, una diferencia energética de 1,2 eV pueden ser asignados a la transición de electrones desde el orbital 2p del cloro hasta el orbital molecular  $\sigma^*(\text{C-Cl})$ , generando un estado final con acoplamiento spin-órbita.<sup>12,13</sup> Las bandas restantes de este espectro de RTI serían originados por transiciones que involucran orbitales Rydberg del átomo de cloro.

#### 4.5.2.1.2 C 1s

El espectro de RTI en la zona de ionización del C 1s puede ser dividida en tres regiones con el fin de facilitar su análisis (285–291 eV, 291–305 eV, y 305–340 eV). La corrección de la línea de base y la subsecuente deconvolución del espectro permitió diferenciar la contribución de diferentes picos (Figura S3). La asignación de esos picos fue realizada con la asistencia de cálculos químico cuánticos y de información hallada en bibliografía. A continuación se discute la asignación de los picos más importantes.

Con el objetivo de hacer una descripción lo más clara posible, los átomos de carbono del CPFB se numerarán de la siguiente manera: C(4)F<sub>3</sub>C(3)F<sub>2</sub>C(2)F<sub>2</sub>C(1)(O)Cl.

Los picos de 287,4 y 290,6 eV son originados por las transiciones C(1) 1s → π\*(C=O) y C(1) 1s → σ\*(C–Cl), respectivamente. Si bien la transición C(1) 1s → π\*(C=O) ya ha sido reportada,<sup>7</sup> la transición C(1) 1s → σ\*(C–Cl) no ha sido estudiada hasta el momento.

La segunda región (de 291,0 a 305,0 eV) fue deconvolucionada en varios picos. A 293,8 eV se encuentra una banda ancha, la cual puede ser originada por la superposición de varios picos correspondientes a las transiciones desde los orbitales C(2)/C(3) 1s hacia los orbitales moleculares σ\*(C2–F7), σ\*(C2–F8), σ\*(C3–F9) y σ\*(C3–F10). Un pico importante se observa a 295,6 eV, el cual fue asignado a las transiciones C(1)/C(2)/C(3) 1s → σ\*(C1–C2) / σ\*(C2–C3) / σ\*(C3–C4). Llama la atención que las transiciones originadas desde C(4) 1s hacia σ\*(C4–F11) / σ\*(C4–F12) / σ\*(C4–F13) estén agrupadas en un solo pico localizado a 297,4 eV separadas de las transiciones análogas originadas en los restantes carbonos de la molécula. A su vez la transición C(4) 1s → σ\*(C3–C4) puede ser detectada a 298,4 eV. Finalmente, el pico encontrado a 310,2 eV (tercera región) fue asignado a la transición originada en el orbital C(1) 1s hacia diferentes orbitales C Rydberg.

La gran cantidad de átomos de flúor unidos a los átomos de carbono implica una mayor carga nuclear efectiva en los electrones C 1s, originando transiciones más energéticas. Esta observación está en total acuerdo con el corrimiento químico descrito por Habenicht *et al.*<sup>14</sup> La aproximación utilizada en este trabajo (NBO BP86/6-311+G(D)) predice la misma tendencia energética para los diferentes orbitales C 1s. La Figura S4 y la Tabla S3 muestran la correlación lineal entre las energías de las transiciones experimentales y aquellas predichas computacionalmente.

De acuerdo a la bibliografía, la ionización de los electrones C 1s depende de los sustituyentes de estos átomos. Un corrimiento de 2,2 eV ha sido determinado en el potencial de ionización del C 1s cuando un átomo de flúor reemplaza a un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono.<sup>14,15,16</sup> En particular el CPFB muestra cuatro tipos diferentes de átomos de carbonos (C=O, dos grupos no equivalentes de CF<sub>2</sub> y CF<sub>3</sub>). Para estos átomos de carbonos, los potenciales de ionización reportados son comparables: 297,3 eV para el grupo CF<sub>2</sub> del octafluorociclopenteno y 299,28 y 296,55 eV para los grupos CF<sub>3</sub> y C=O en CF<sub>3</sub>C(O)OH, respectivamente.<sup>6</sup> La envolvente del espectro TIY presentado en este trabajo está en buen acuerdo con los valores reportados en la literatura.

#### 4.5.2.1.3 O 1s

Un pico intenso localizado a 530,1 eV domina el espectro de RTI medido en la zona del potencial de ionización del oxígeno 1s. El mismo se asemeja a absorciones reportadas en diferentes estudios de excitación interna de compuestos que contienen el grupo carbonílico, asignándose a la transición O 1s → π\*(C=O).<sup>17,18</sup> Diversas transiciones pueden ser las responsables de la banda ancha centrada a 540,0 eV, en particular, procesos que involucran excitaciones desde el orbital 1s del átomo de oxígeno hacia diferentes orbitales moleculares

desocupados (especialmente  $\sigma^*(\text{C-O})$ , de acuerdo con los cálculos) en conjunto con orbitales Rydberg.

De acuerdo con la Figura 4, el potencial de ionización de los electrones 1s del oxígeno carbonílico del CPFB aparece en la región de 543 eV, en buen acuerdo con valores reportados de 539,6, 535,7 y 535,3 eV para  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{ClC}(\text{O})\text{SCH}_3$  y  $\text{ClC}(\text{O})\text{SCI}$ , respectivamente.<sup>7,19,20</sup>

#### 4.5.2.1.4 F 1s

El espectro de RTI alrededor del potencial de ionización de los electrones 1s de los átomos de flúor del CPFB presenta una banda ancha (685,0–700,0 eV) centrada en 695,0 eV. De acuerdo con la literatura y con la energía calculada de los orbitales moleculares, es de esperar que a estas energías tengan lugar diferentes transiciones electrónicas desde los orbitales F 1s hacia los diferentes orbitales desocupados  $\sigma^*(\text{C-F})$ .<sup>7</sup>

La detección del potencial de ionización de los electrones 1s (F) es más complicada que en los casos antes descritos; sin embargo, es de esperar que ocurra a aproximadamente 700 eV en comparación con el valor reportado (695,1 eV) para los grupos  $\text{CF}_3$  y  $\text{CF}_2$  del ácido trifluoroacético y del octafluorociclopenteno, respectivamente.<sup>7</sup> Recientemente, el potencial de ionización del F 1s del 2,2,2-trifluoroetanol fue reportado a 695,2 eV.<sup>21</sup> Ibuki *et al.* determinaron un potencial de ionización F 1s no selectivo para la especie  $\text{CF}_3\text{SF}_5$ ,<sup>22</sup> lo que soporta la falta de distinción de diferentes potenciales de ionización del F 1s para el CPFB.

### 4.5.2.2 Estudio de los procesos de foto-ionización

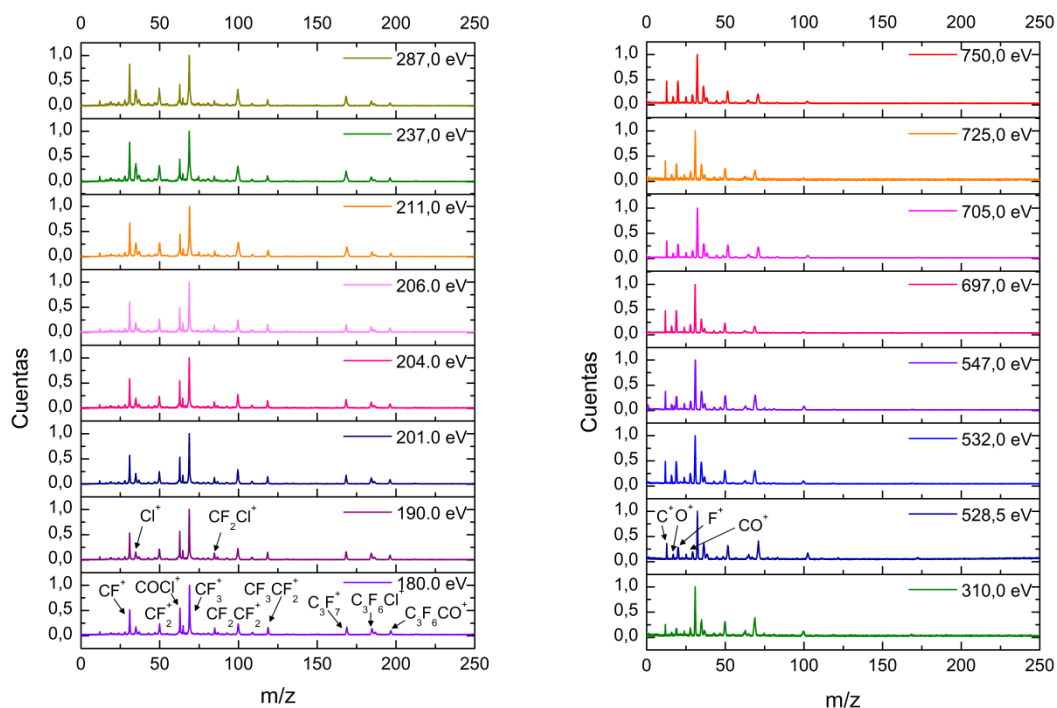
#### 4.5.2.2.1 Espectros PEPICO

Varios espectros PEPICO fueron obtenidos en la línea de luz TGM a 180,0, 190,0, 201,0, 204,0, 206,0, 211,0, 237,0 y 287,0 eV. A 180,0, 190,0 y 237,0 eV no se observan procesos particulares, mientras que a 201,0, 204,0 y 206,0 eV se detectan diferentes transiciones electrónicas resonantes iniciadas desde el orbital Cl 2p (ver espectro de RTI). Por otra parte, a 211,0 eV se manifiesta el potencial de ionización del Cl 2p.

Adicionalmente, otros espectros PEPICO fueron tomados en la línea de luz SGM, específicamente a 310,0 eV (energía relacionada con transiciones electrónicas resonantes desde el orbital C 1s), y también a 528,5, 530,0, 532,0 y 547,0 eV (transiciones originadas desde el nivel O 1s), 697,0, 705,0, 725,0 y 750,0 eV (correspondiente a procesos que involucran al F 1s). Es esperable encontrar fragmentos tanto simple- como doblementecargados a estas energías, dado que sistemas con un hueco en la capa interna puede evolucionar mediante la emisión de electrones Auger generando especies doblemente cargadas.

La Figura 6 exhibe los espectros PEPICO logrados en las líneas de luz TGM (entre 180,0 y 287,0 eV) y SGM en las instalaciones del LNLS. La Tabla 3 lista la cantidad relativa porcentual de los fragmentos iónicos detectados en los espectros PEPICO desde 180,0 a 750,0 eV. Como puede observarse en la Figura 6 y Tabla 3, los procesos de atomización (generación de  $\text{C}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{F}^+$  y  $\text{Cl}^+$ ) predominan sobre otras fragmentaciones a energías mayores de 310 eV. Fragmentos pequeños, como  $\text{CF}^+$  y  $\text{CO}^+$ , también adquieren protagonismo a estas energías. Como es de esperar, la intensidad de todos los fragmentos iónicos con  $m/z \geq 60$  ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}^+$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}^+$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^+$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}^+$ , entre otros) decrece con el aumento de la energía, favoreciendo los procesos de atomización. Las intensidades relativas correspondientes a los fragmentos  $\text{C}_2\text{F}^+$ ,  $\text{C}_3\text{F}^+$ ,  $\text{C}_2\text{F}^+$ ,  $\text{C}_4\text{F}^+$ ,  $\text{C}_3\text{F}_2^+$  y  $\text{C}_3\text{F}_3^+$  no presenta

un comportamiento determinado, esto puede explicarse en términos del origen de estos iones: todos ellos pueden ser generados a partir de diversos mecanismos de fotofragmentación. Las contribuciones isotópicas naturales tanto de  $^{35}\text{Cl}$  como de  $^{37}\text{Cl}$  sirven de ayuda para detectar aquellos iones que contienen átomos de cloro como  $\text{C}(\text{O})\text{Cl}^+$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}^+$  y  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}^+$ .



**Figura 6.** Espectros PEPICO del CPFB adquiridos entre 180,0–287,0 eV y 310,0–750,0 eV en las líneas de luz TGM y SGM del LNLS, respectivamente.

La similitud entre los espectros PEPICO (pese a los procesos de atomización) permite afirmar que no existe fragmentación específica de sitio, tal como fuera reportada por Habenicht *et al.*, quienes describieron fragmentaciones selectivas para la especie  $\text{CF}_3\text{CH}_3$ .<sup>14</sup>

**Tabla 3.** Áreas relativas % correspondiente a los fragmentos detectados en los espectros PEPICO del  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  adquiridos entre 180,0 eV y 750,0 eV

Ión	<i>m</i>	<i>z</i>	Áreas Relativas %															
			180,0 eV	190,0 eV	201,0 eV	204,0 eV	206,0 eV	211,0 eV	237,0 eV	297,0 eV	310,0 eV	528,5 eV	532,0 eV	547,0 eV	697,0 eV	705,0 eV	725,0 eV	750,0 eV
$\text{C}^+$	12	1	1,67	1,37	1,55	1,48	1,65	1,62	1,72	1,97	4,29	6,62	8,49	7,12	10,52	6,73	8,17	8,84
$\text{O}^+$	16	1	1,24	1,02	0,90	1,12	1,13	1,29	1,47	1,13	2,47	3,25	4,67	3,23	4,58	3,09	3,69	4,29
$\text{Cl}^{+2}$	17,5	2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,47	0,47	0,50	0,00	0,46	0,58	0,88	0,48	0,49	0,37	0,51
$\text{F}^+$	19	1	1,46	2,21	2,97	2,56	1,77	1,57	1,88	1,97	5,75	8,98	12,80	9,84	16,80	10,62	11,88	14,02
$\text{COCl}^{+3}$	21	3	2,19	0,85	0,74	0,89	1,47	2,42	2,09	2,84	3,26	0,94	3,53	1,59	1,38	1,71	2,05	3,12
$\text{C}_2^+$	24	1	0,58	1,42	1,28	1,55	1,02	0,67	1,44	0,97	1,98	2,71	1,92	2,30	2,47	2,42	1,92	2,38
$\text{CF}_2^{+2}$	25	2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,81	0,34	0,73	0,00	0,00	2,74	2,02	1,73	1,32	2,38	2,27
$\text{CO}^+$	28	1	1,65	1,58	1,67	2,08	1,64	2,00	2,22	2,31	4,26	4,24	5,25	4,81	4,78	4,50	4,56	4,28
$\text{CF}^+$	31	1	13,46	13,73	13,43	13,87	14,82	13,85	14,81	15,93	22,29	21,62	19,80	22,11	24,37	24,71	24,00	21,54
$\text{Cl}^+$	35,5	1	8,61	8,60	9,73	10,18	9,68	12,28	13,69	12,69	16,31	14,56	17,40	16,09	12,58	14,68	15,61	15,92
$\text{CFC}^+$	43	1	1,06	0,90	0,68	1,16	0,71	1,19	1,18	0,79	2,23	1,45	1,21	1,34	1,33	1,80	1,64	1,96

FCO <sup>+</sup> /CCI <sup>+</sup>	47	1	1,28	1,26	0,84	1,08	0,76	1,17	1,32	1,12	2,26	1,60	1,17	1,65	1,21	1,50	1,39	2,06
CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	50	1	7,29	7,22	7,29	7,42	7,71	8,18	8,26	8,59	9,65	8,54	7,21	8,62	6,28	8,36	8,17	6,83
C <sub>3</sub> F <sup>+</sup>	55	1	0,93	0,67	0,51	0,60	0,24	0,45	0,44	0,51	1,64	1,13	0,91	1,05	0,97	1,37	1,18	1,08
C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	62	1	1,30	1,25	1,29	1,18	0,80	1,15	0,81	0,74	1,36	1,27	0,80	1,19	1,14	1,71	1,53	1,19
COCl <sup>+</sup>	63,5	1	11,21	10,94	9,83	9,89	10,09	7,24	6,62	6,73	3,76	3,02	1,63	2,39	1,93	2,64	2,70	1,47
C <sub>4</sub> F <sup>+</sup>	67	1	0,39	0,38	0,31	0,29	0,20	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	69	1	17,38	19,25	19,88	19,95	21,14	17,39	20,11	19,78	11,40	11,10	6,73	8,76	4,85	7,55	5,72	5,75
ClC <sub>3</sub> <sup>+</sup> /FC <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	71	1	0,99	1,09	0,79	0,26	1,03	0,23	0,30	0,55	1,85	0,46	0,19	0,88	0,58	0,92	0,13	0,99
C <sub>3</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	74	1	1,45	0,96	0,89	0,87	0,26	0,53	0,85	0,77	0,51	0,48	0,19	0,34	0,41	0,42	0,23	0,20
CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	75	2	0,12	0,27	0,23	0,26	0,98	1,13	0,72	0,48	0,34	0,45	0,35	0,50	0,15	0,27	0,26	0,13
CF <sub>2</sub> CO <sup>+</sup>	78	1	0,94	0,73	0,76	0,61	0,34	1,10	0,51	0,46	0,48	0,67	0,18	0,35	0,21	0,65	0,35	0,31
C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> <sup>+</sup>	81	1	1,26	0,99	1,05	0,90	0,87	1,12	1,06	0,92	0,88	0,86	0,48	0,56	0,50	0,87	0,76	0,54
CF <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	85,7	1	3,88	3,69	3,19	3,00	3,04	2,19	1,46	1,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>3</sub> F <sub>3</sub> <sup>+</sup>	93	1	1,21	0,85	0,95	0,68	0,85	0,61	0,40	0,46	0,80	0,67	0,19	0,45	0,54	0,76	0,00	0,00
CF <sub>2</sub> CCl <sup>+</sup>	97,5	1	0,20	0,17	0,20	0,20	0,21	0,25	0,25	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	100	1	6,31	6,18	7,40	6,71	6,83	7,98	6,70	7,03	3,24	3,46	1,38	2,11	0,78	1,83	1,45	1,31
C <sub>3</sub> F <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	109	1	1,32	1,03	1,15	0,88	0,96	0,82	0,47	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	119	1	2,73	2,58	2,56	2,50	2,42	2,16	1,63	1,62	0,50	1,02	0,25	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup>	131	1	0,30	0,23	0,28	0,23	0,48	0,27	0,14	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	135,5	1	0,19	0,14	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	169	1	2,56	2,83	2,71	2,94	2,60	4,56	4,06	3,50	0,37	0,87	0,15	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00
CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	185,5	1	3,45	3,96	3,29	3,33	3,08	2,18	1,80	1,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CO <sup>+</sup>	197	1	1,22	1,47	1,32	1,21	1,24	0,90	0,77	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
M-F <sup>+</sup>	213,5	1	0,17	0,20	0,18	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

La energía cinética liberada (ECL) por cada uno de los fragmentos iónicos más relevantes fue calculada a partir de los espectros PEPICO tomados entre 180,0 y 750,0 eV (Tabla 4). La ECL provee información concerniente a la dinámica de fragmentaciones unimoleculares de iones simple y múltiplemente cargados.<sup>23</sup> Como puede observarse en la Tabla 4, la contribución de ECL de los iones más pesados es del orden al de la energía térmica (0,05 eV).<sup>24</sup>

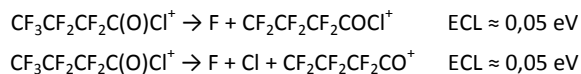
**Tabla 4.** ECL (eV) de los fragmentos iónicos más relevantes detectados en los espectros PEPICO del CPFb tomados en la zona energética de la capa cerrada

Ión	Energía cinética liberada (eV)															
	180,0 eV	190,0 eV	201,0 eV	204,0 eV	206,0 eV	211,0 eV	237,0 eV	297,0 eV	310,0 eV	528,5 eV	532,0 eV	547,0 eV	697,0 eV	705,0 eV	725,0 eV	750,0 eV
CO <sup>+</sup>	1,19	1,21	1,07	1,15	0,82	1,75	1,86	2,06	1,50	1,48	1,37	1,51	1,07	1,43	1,36	1,38
CF <sup>+</sup>	0,46	0,45	0,43	0,43	0,43	0,55	0,65	0,66	0,71	0,76	0,86	0,82	0,71	0,80	0,79	0,88
C <sub>2</sub> F <sup>+</sup>	0,59	0,60	0,62	0,51	0,59	0,79	0,91	0,72	0,69	0,78	0,70	0,82	0,53	0,79	0,57	0,85
CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,41	0,40	0,39	0,39	0,38	0,72	0,92	0,83	0,83	0,80	0,82	0,84	0,72	0,85	0,85	0,90
C <sub>3</sub> F <sup>+</sup>	1,45	0,53	0,58	0,38	0,28	0,73	0,65	0,52	1,29	1,30	1,44	1,20	0,86	1,35	1,37	1,32
C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,44	0,55	0,63	0,37	0,27	0,49	0,25	0,28	0,73	0,54	0,73	0,83	0,79	0,65	0,65	0,89
CO <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>	0,09	0,08	0,08	0,08	0,10	0,10	0,10	0,10	0,30	0,28	0,45	0,49	0,59	0,56	0,63	0,55
CO <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup>	0,08	0,08	0,08	0,07	0,08	0,10	0,09	0,08	0,43	0,51	0,87	0,90	1,05	0,94	0,93	1,51
C <sub>4</sub> F <sup>+</sup>	0,11	0,10	0,12	0,08	0,06	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,10	0,11	0,12	0,12	0,12	0,16	0,25	0,20	0,63	0,50	0,68	0,72	0,63	0,76	0,67	0,79
C <sub>3</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,92	0,31	0,44	0,33	0,18	0,36	0,47	0,54	0,23	0,31	0,30	0,27	0,45	0,48	0,43	0,53
C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,42	0,47	0,47	0,45	0,33	0,72	0,81	0,57	0,64	0,55	0,63	0,65	0,58	0,60	0,65	0,49
CF <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>	0,10	0,10	0,10	0,11	0,08	0,11	0,11	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF <sub>2</sub> <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup>	0,17	0,12	0,13	0,13	0,10	0,13	0,10	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>3</sub> F <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,41	0,27	0,28	0,23	0,36	0,33	0,35	0,27	0,71	0,45	0,21	1,01	2,38	0,52	0,00	0,00
C <sub>3</sub> F <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0,13	0,14	0,13	0,12	0,13	0,16	0,17	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,09	0,10	0,08	0,18	0,39	0,17	1,05	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup>	0,10	0,18	0,17	0,05	0,40	0,21	0,27	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>	0,07	0,05	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Ión	Energía cinética liberada (eV)															
	180,0 eV	190,0 eV	201,0 eV	204,0 eV	206,0 eV	211,0 eV	237,0 eV	297,0 eV	310,0 eV	528,5 eV	532,0 eV	547,0 eV	697,0 eV	705,0 eV	725,0 eV	750,0 eV
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^+$	0,05	0,00	0,00	0,05	0,05	0,13	0,15	0,10	0,15	0,22	0,16	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2^{35}\text{Cl}^+$	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	0,08	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2^{37}\text{Cl}^+$	0,10	0,10	0,11	0,11	0,08	0,10	0,13	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}^+$	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)}^{35}\text{Cl}^+$	0,06	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

De acuerdo a la información disponible en la bibliografía, la generación de un fragmento iónico con valores de ECL  $\leq 0,20$  eV implica una fotofragmentación de una especie simplemente cargada y por ello la generación simultánea de especies neutras no detectadas.<sup>25</sup> En este sentido, los mecanismos de generación de los dos fragmentos iónicos más pesados detectados en los espectros PEPICO están desarrollados en el Esquema 3. Debe observarse que en términos generales los valores de ECL menores a 0,20 eV ( $m/z > 85$ ) permanecen constantes en función de la energía fotónica incidente para los diversos fragmentos catiónicos, por ello los correspondientes mecanismos que los originan son independientes de la energía.

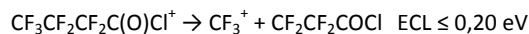
**Esquema 3.** Mecanismos de formación de fragmentos iónicos con valores de ECL cercanos a valores energía térmica.



Los dos mecanismos de fotofragmentación propuestos están de acuerdo con el hecho que los fragmentos detectados en los espectros PEPICO son los iones más livianos generados en cada fragmentación. De esta manera, la detección de los fragmentos  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)Cl}^+$  y  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)}^+$  en los espectros PEPICO excluye la generación de otros fragmentos iónicos más livianos como  $\text{F}^+$  y  $\text{Cl}^+$ .

Las medidas de ECL son un indicativo del destino de la especie  $\text{CF}_3^+$ . Esta especie presenta una señal con un progresivo ensanchamiento en función de la energía de la radiación sincrotrón incidente. Fragmentos con valores de ECL cercanos a 0,20 eV pueden ser observados solamente en los espectros PEPICO colectados por debajo de 297,0 eV (Esquema 4). Procesos más energéticos implican un considerable ensanchamiento de la banda iónica en el espectro y una concomitante ECL mayor originada por explosiones Coulómbicas de especies doblemente cargadas.

**Esquema 4.** Mecanismos de formación de  $\text{CF}_3^+$  a energías menores a 297,0 eV.



Por otra parte, a partir de 310,0 eV el incremento de la ECL denota procesos de fotofragmentación que implica la generación de diversos iones energéticos en coincidencia con  $\text{CF}_3^+$ .

#### 4.5.2.2.2 Espectros PEPICO

Tres espectros de coincidencias triples (PEPICO), fueron colectados a diferentes energías incidentes (528,5, 705,0 y 750,0 eV). Debido a una notable similitud entre los tres espectros,

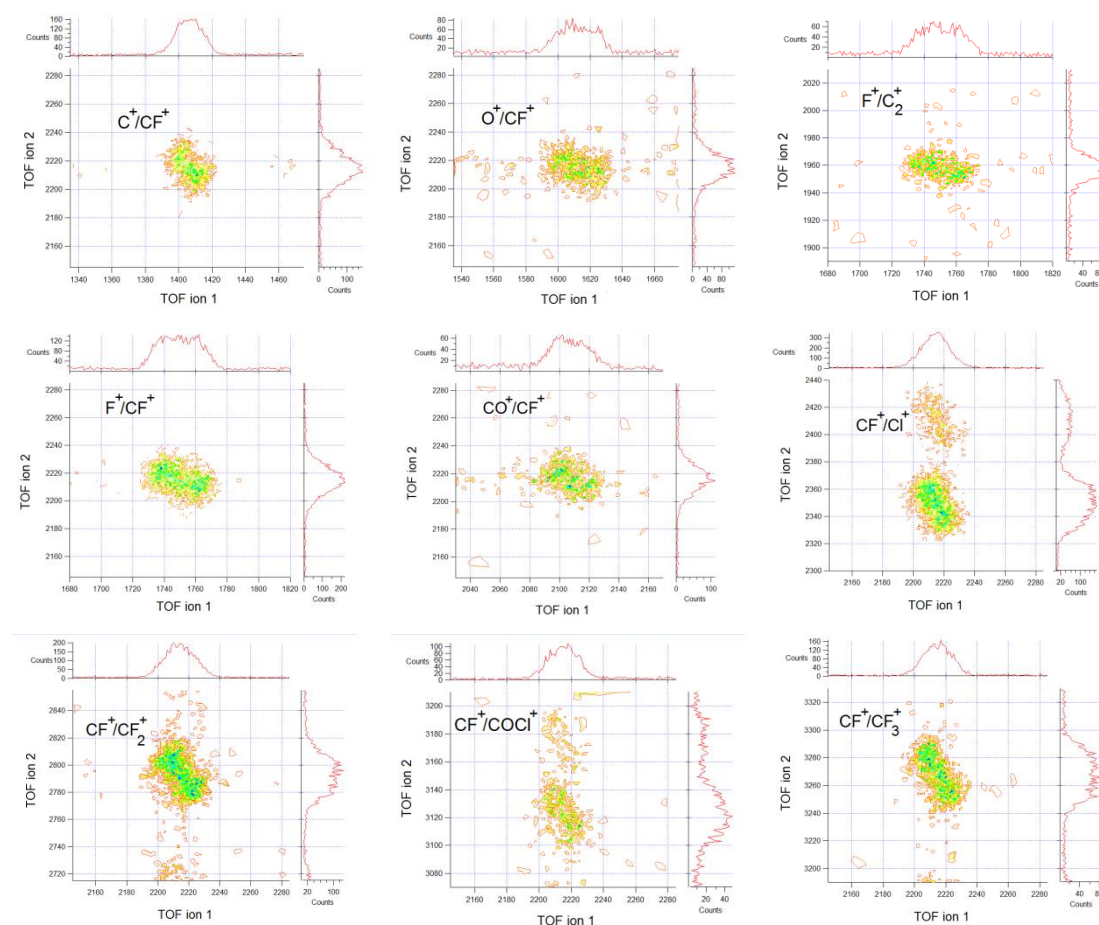
solamente el espectro adquirido a 705,0 eV será descrito en detalle y cuando corresponda las diferencias serán aclaradas.

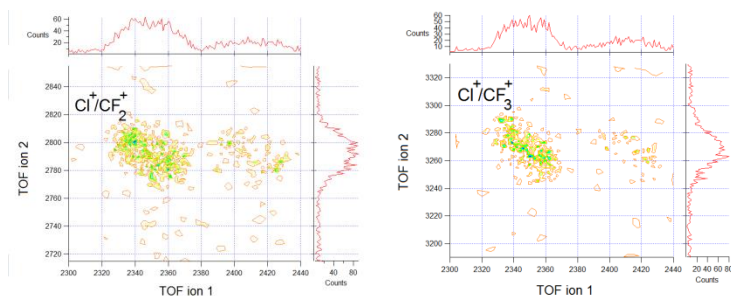
Eland<sup>26</sup> y Simon<sup>27</sup> *et al.* estudiaron la relación entre la forma y la pendiente de las islas de dobles coincidencias originadas en los espectros PEPIICO con los mecanismos de fragmentación que origina a los iones detectados en las mismas. Siguiendo estas relaciones es posible aclarar los mecanismos de fotofragmentación que originan cada una de las islas en el espectro PEPIICO.

Las coincidencias entre iones atómicos ( $C^+/O^+/F^+/Cl^+$ ) y el fragmento liviano  $CF^+$  refleja la importancia de los procesos de atomización. Diversos mecanismos de fragmentación pueden originar estas coincidencias, de esta manera, el esclarecimiento de los mecanismos de interpretación a partir de las correspondientes pendientes experimentales no resulta tan directo.

La Figura 7 ilustra algunas de las islas de coincidencias detectadas en el espectro PEPIICO del CPF<sub>3</sub> observado a 705,0 eV.

En algunas islas de coincidencias ( $CF^+/Cl^+$ ,  $CF^+/COCl^+$ ,  $Cl^+/CF_2^+$  y  $Cl^+/CF_3^+$ ) ambas contribuciones isotópicas ( $^{35}Cl^+$  y  $^{37}Cl^+$ ) pueden ser observadas.





**Figura 7.** Islas de coincidencias del espectro PEPIFICO del CPFB adquirido a 705,0 eV.

Las pendientes experimentales de las islas detectadas y los mecanismos cuyas pendientes teóricas se ajustan mejor a los valores experimentales están listados en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Pendientes experimentales correspondientes a las islas detectadas en los espectros PEPIFICO del CPFB adquirido a 705,0 eV y mecanismos propuestos conjuntamente con sus pendientes teóricas

Coincidencias	Pendientes experimentales	Pendientes teóricas	Mecanismos propuestos
$C^+/CF^+$	-1,23	-1,09	MSC
$O^+/CF^+$	-0,68	-0,72	MSC
$F^+/C_2^+$	-0,27	-0,24 -0,29	MSLSCD
$F^+/CF^+$	-0,62	-0,62	MSLSCD
$CO^+/CF^+$	-0,67	-0,72	MSLSCD
$CF^+/Cl^+$	-2,11	-1,90	MSLSCD
$CF^+/CF_2^+$	-1,61	-1,69	MSC
$CF^+/COCl^+$	-1,82	-1,61	MSLSCD
$CF^+/CF_3^+$	-2,13	-2,11	MSC
$Cl^+/CF_2^+$	-0,56	-0,53	MSC
$Cl^+/CF_3^+$	-2,01	-1,87	MSC

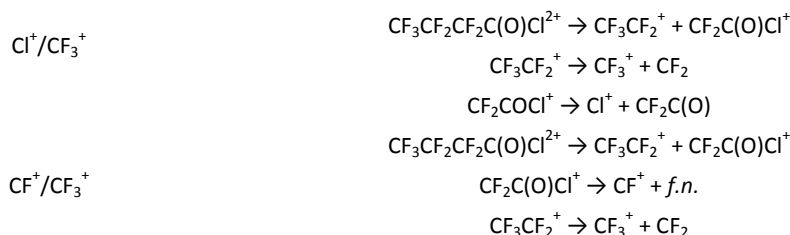
MSC: Mecanismo secundario en competencia, MSLSCD: Mecanismo secundario luego de la separación de cargas diferidas

Dos islas diferentes presentan contribuciones del ión  $CF_3^+$  a 705,0 eV:  $Cl^+/CF_3^+$  y  $CF^+/CF_3^+$ . Ambas coincidencias son originadas por un mecanismo de disociación de cuatro cuerpos (mecanismo secundario en competencia). El Esquema 5 ilustra ambos mecanismos de fragmentación.

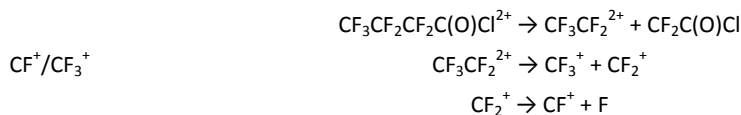
A 528,5 eV la isla de coincidencia entre los iones  $CF^+$  y  $CF_3^+$  presenta una pendiente diferente indicando una dependencia energética del mecanismo de disociación. A 705,0 eV la etapa inicial consiste en una ruptura de un enlace C–C generando dos fragmentos mono-cargados (Esquema 5), mientras que a 528,5 eV la fragmentación inicia con la ruptura del mismo enlace C–C pero se diferencia de la anterior en la generación de un fragmento neutro y otro doblemente cargado (Esquema 6).

**Esquema 5.** Mecanismos de fragmentación propuestos para las coincidencias  $Cl^+/CF_3^+$  y  $CF^+/CF_3^+$  a 705,0 eV.



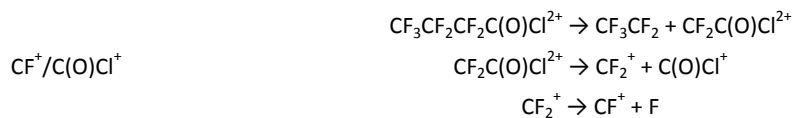


**Esquema 6.** Mecanismo de fragmentación propuesto para la coincidencia  $\text{CF}^+/\text{CF}_3^+$  at 528.5 eV.

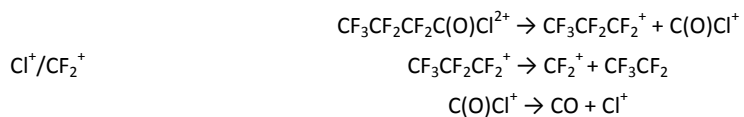


Se destacan otras dos coincidencias:  $\text{CF}^+/\text{C}(\text{O})\text{Cl}^+$  y  $\text{Cl}^+/\text{CF}_2^+$ . La pendiente experimental de la isla de la primera coincidencia conjuntamente con su forma de paralelogramo denota que la generación de ambos iones ocurre a través de un mecanismo secundario luego de la separación de cargas diferidas (Esquema 7). La coincidencia entre  $\text{Cl}^+$  y  $\text{CF}_2^+$ , por otra parte, puede ser explicada mediante un mecanismo secundario en competencia como se describe en el Esquema 8.

**Esquema 7.** Mecanismo de fragmentación propuesto para la coincidencia  $\text{CF}^+/\text{C}(\text{O})\text{Cl}^+$ .



**Esquema 8.** Mecanismo de fragmentación propuesto para la coincidencia  $\text{Cl}^+/\text{CF}_2^+$ .





## 4.6 Conclusiones

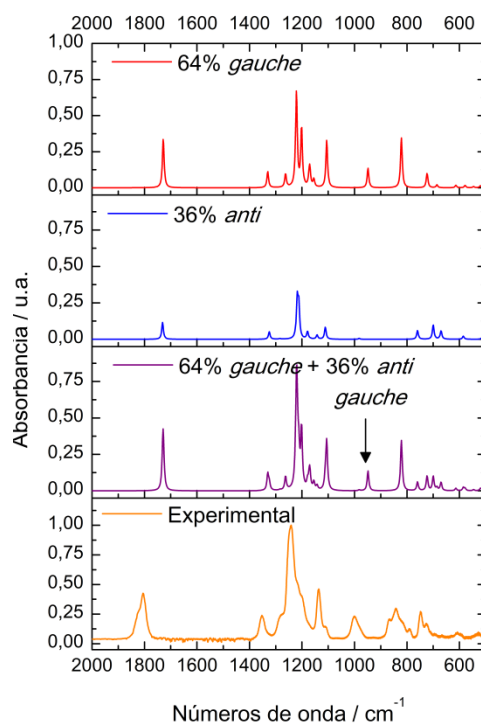
Se estudió el impacto de radiación sincrotrón monocromática con un haz molecular de  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  desde 13,0 hasta 720,0 eV. Los mecanismos de disociación en la región electrónica de valencia fueron desentrañados por medio de espectros PEPICO y cálculos químico cuánticos. Pese a los bajos valores de energías empleadas, no se detectó la presencia del ión molecular. El ión de mayor peso detectado en la zona energética de valencia corresponde a la especie que sufre la pérdida del átomo de cloro. Para esa fragmentación se propuso un mecanismo de tipo alfa. Por otra parte, en la zona energética de la capa cerrada se detectó como ión más pesado al que implica la pérdida de un átomo de flúor.

El análisis de los espectros de rendimiento total de iones permitió detectar transiciones electrónicas resonantes a energías menores a los valores de los potenciales de ionización internos (Cl 2p, C 1s, O 1s y F 1s). Cada transición fue estudiada computacionalmente, especialmente las que involucran a los electrones C 1s.

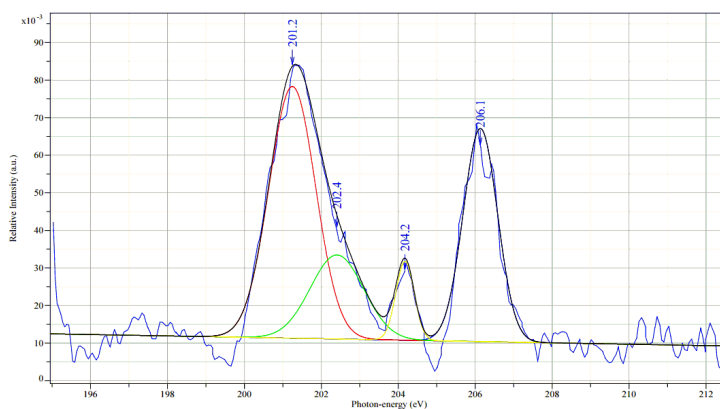
En la zona energética de la capa cerrada también se adquirieron y estudiaron espectros PEPICO y PEPIPICO. El análisis de los mismos permitió elucidar varios mecanismos de fragmentación. Varios de los mecanismos propuestos para la evolución del CPFB bajo la influencia de radiación sincrotrón indican la formación de especies radicales, como  $\text{Cl}^*$ , de importancia fundamental para los procesos fotoquímicos atmosféricos.<sup>28</sup> El estudio de la generación del ión  $\text{CF}_3^+$  también resulta interesante. A energías menores a 211,0 eV el valor de energía cinética liberada por el mismo resulta inferior a 0,20 eV lo que indica que este ión es producido mediante la fragmentación del ión molecular en coincidencia con fragmentos neutros. Por encima de 211,0 eV, el valor de la ECL indica que el ión  $\text{CF}_3^+$  se genera en coincidencia con otros iones. Este hecho está respaldado por la detección de islas de coincidencias en los espectros PEPIPICO con contribuciones de un ión con  $m/z = 69$  ( $\text{CF}_3^+$ ). Resulta más interesante aún el análisis de la isla de coincidencia  $\text{CF}^+/\text{CF}_3^+$  a diferentes energías: a 528,5 eV el análisis de esta coincidencia indica que la misma es originada mediante un mecanismo secundario luego de la separación de cargas diferidas, mientras que a 705,0 eV esta coincidencia se genera mediante un mecanismo diferente: mecanismo secundario en competencia.



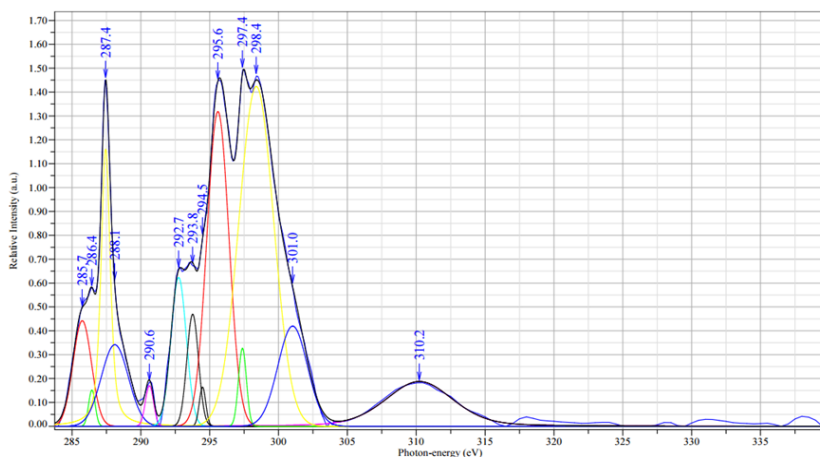
## 4.7 Información suplementaria



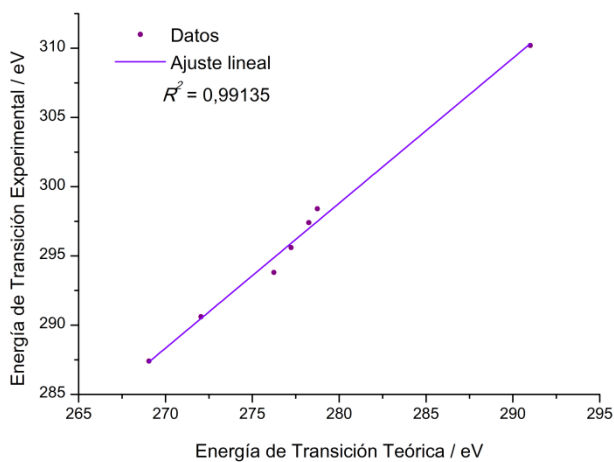
**Figura S1.** Espectro infrarrojo calculado (MP2/cc-pVTZ) para las dos conformaciones *gauche* y *anti* del CPFB y la suma de esos dos espectros pesados por la abundancia y su comparación con el espectro experimental.



**Figura S2.** Deconvolución del espectro de RTI alrededor del potencial de ionización Cl 2p.



**Figura S3.** Deconvolución del espectro de RTI alrededor del potencial de ionización C 1s.



**Figura S4.** Correlación entre las transiciones teóricas (NBO BP86/6-311+G(D)) y experimentales (C 1s) y su correspondiente ajuste lineal.

**Tabla S1.** Asignación propuesta de los modos normales vibracionales del CPF3

Experimental		Teórico (MP2/cc-pVTZ)				Asignación propuesta
		<i>gauche</i> (64%)		<i>anti</i> (36%)		
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int Rel	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int	
1824				1731	16	$\nu$ C=O <sub><i>anti</i></sub>
1806	0,74	1728	33			$\nu$ C=O <sub><i>gauche</i></sub>
1351	0,65	1330	11	1324	7	$\nu_{as}$ C(2)C(3)C(4)
1200	1,00	1263	9	1283		$\nu_{as}$ CF <sub>3</sub>
		1222	64	1218	36	$\nu_{as}$ CF <sub>3</sub>
		1200	40	1212	31	$\nu$ C(1)C(2)
		1172	4	1179	7	$\nu_{as}$ C(3)F <sub>2</sub>
		1170	12	1143	4	$\nu_{as}$ C(2)F <sub>2</sub>

		1155	5	1166	<1	$\nu_s \text{C(2)F}_2$
1136	0,76	1106	31	1111	12	$\nu_s \text{C(2)C(3)C(4)}$
1000	0,65	948	13	982	1	$\delta_{\text{sciss}} \text{C(O)Cl}$
842	0,68	821	34	700	14	$\nu_s \text{CCl}$
790	0,60			760	8	$\nu_s \text{CF}_3$
749	0,66	723	10			
726	0,62	686	2	676	<1	$\delta_{\text{wagg}} \text{C(O)Cl}$
667	0,58			670	8	$\delta_{\text{sciss}} \text{C(2)F}_3$
607	0,58	613,7	2			$\delta_{\text{sciss}} \text{C(3)F}_3$

**Tabla S2.** Orbitales moleculares de menor energía correspondiente a los confórmers *gauche* y *anti* del CPFB calculados con la aproximación NBO BP86/6-311+G(D) y su correspondiente simetría (Sim)

N°	<i>gauche</i>			<i>anti</i>		
	OM	Sim	Energía (eV)	MO	Sim	Energía (eV)
1	Cl 1s	a'	-2707,71	Cl 1s	a'	-2707,46
2	F12 1s	a'	-655,38	F12 1s	a'	-655,48
3	F11 1s	a'	-655,32	F13 1s	a'	-655,48
4	F13 1s	a'	-655,31	F11 1s	a'	-655,44
5	F10 1s	a'	-655,24	F7 1s	a'	-655,38
6	F9 1s	a'	-655,15	F8 1s	a'	-655,38
7	F7 1s	a'	-655,06	F9 1s	a'	-655,31
8	F8 1s	a'	-655,04	F10 1s	a'	-655,31
9	O 1s	a'	-505,00	O 1s	a'	-505,26
10	Cl 2s	a'	-278,56	Cl 2s	a'	-279,09
11	C4 1s	a'	-274,69	C4 1s	a'	-275,22
12	C3 1s	a'	-273,04	C3 1s	a'	-273,58
13	C2 1s	a'	-273,02	C2 1s	a'	-273,56
14	C1 1s	a'	-271,62	C1 1s	a'	-271,99
15	Cl 2p	a'	-191,96	Cl 2p	a'	-192,03
16	Cl 2p	a'	-191,86	Cl 2p	a'	-191,92
17	Cl 2p	a'	-191,82	Cl 2p	a''	-191,89
18	$\sigma \text{(C1-O)}$	a'	-30,24	$\sigma \text{(C1-O)}$	a'	-30,69
19	LP F11	a'	-27,69	LP F11	a'	-28,72
20	LP F12	a'	-27,75	LP F13	a''	-28,71
21	LP F10	a'	-27,68	LP F12	a''	-28,71
22	LP F13	a'	-27,66	LP F8	a''	-28,60
23	LP F 9	a'	-27,61	LP F7	a''	-28,60
24	$\sigma \text{(C4-F13)}$	a'	-27,58	LP F9	a''	-28,51
25	LP F7	a'	-27,55	LP F10	a''	-28,51
26	LP F8	a'	-27,51	$\sigma \text{(C4-F1)}$	a''	-27,08
27	$\sigma \text{(C4-F12)}$	a'	-27,45	$\sigma \text{(C4-F13)}$	a''	-27,08
28	$\sigma \text{(C3-F9)}$	a'	-27,44	$\sigma \text{(C4-F11)}$	a'	-26,94

29	$\sigma$ (C4-F11)	a'	-27,41	$\sigma$ (C2-F7)	a''	-26,93
30	$\sigma$ (C2-F7)	a'	-27,39	$\sigma$ (C2-F8)	a''	-26,93
31	$\sigma$ (C2-F8)	a'	-27,35	$\sigma$ (C3-F9)	a''	-26,92
32	$\sigma$ (C3-F10)	a'	-27,24	$\sigma$ (C3-F10)	a''	-26,92
33	LP Cl	a'	-24,22	LP Cl	a'	-24,75
34	$\sigma$ (C1-Cl)	a'	-19,43	LP O	a'	-19,08
35	LP O	a'	-18,49	$\sigma$ (C1-C2)	a'	-18,72
36	$\sigma$ (C1-C2)	a'	-18,45	$\sigma$ (C2-C3)	a'	-18,62
37	$\sigma$ (C3-C4)	a'	-18,44	$\sigma$ (C-Cl)	a'	-18,57
38	$\sigma$ (C2-C3)	a'	-18,37	$\sigma$ (C3-C4)	a'	-18,52
39	$\pi$ (C1=O)	a'	-11,44	$\pi$ (C1=O)	a''	-11,76
40	LP F10	a'	-11,24	LP F7	a''	-11,44
41	LP F10	a'	-11,19	LP F8	a''	-11,44
42	LP F12	a'	-11,21	LP F7	a''	-11,43
43	LP F13	a'	-11,18	LP F8	a''	-11,43
44	LP F9	a'	-11,17	LP F13	a''	-11,42
45	LP F11	a'	-11,17	LP F12	a''	-11,42
46	LP F12	a'	-11,16	LP F12	a''	-11,40
47	LP F9	a'	-11,16	LP F13	a''	-11,40
48	LP F13	a'	-11,12	LP F11	a'	-11,38
49	LP F7	a'	-11,11	LP F9	a''	-11,36
50	LP F8	a'	-11,10	LP F10	a''	-11,36
51	LP F11	a'	-11,10	LP F11	a''	-11,34
52	LP F7	a'	-11,10	LP F9	a''	-11,34
53	LP F8	a'	-11,07	LP F10	a''	-11,34
54	LP Cl	a'	-8,83	LP Cl	a''	-8,86
55	LP Cl	a'	-8,69	LP Cl	a'	-8,73
56	LP O	a'	-7,76	LP O	a'	-8,22
57	$\pi^*$ (C1-O)	a'	-2,67	$\pi^*$ (C1-O)	a''	-2,94
58	$\sigma^*$ (C1-Cl)	a'	1,02	$\sigma^*$ (C1-Cl)	a'	0,05
59	$\sigma^*$ (C3-F10)	a'	3,60	$\sigma^*$ (C2-F7)	a''	2,56
60	$\sigma^*$ (C2-F7)	a'	3,80	$\sigma^*$ (C2-F8)	a''	2,56
61	$\sigma^*$ (C3-F9)	a'	3,80	$\sigma^*$ (C3-F9)	a''	2,68
62	$\sigma^*$ (C2-F8)	a'	3,82	$\sigma^*$ (C3-F10)	a''	2,68
63	$\sigma^*$ (C4-F12)	a'	4,21	$\sigma^*$ (C4-F11)	a'	3,02
64	$\sigma^*$ (C4-F11)	a'	4,26	$\sigma^*$ (C4-F12)	a''	3,05
65	$\sigma^*$ (C4-F13)	a'	4,37	$\sigma^*$ (C4-F13)	a''	3,05
66	$\sigma^*$ (C3-C4)	a'	4,60	$\sigma^*$ (C3-C4)	a'	3,52
67	$\sigma^*$ (C2-C3)	a'	4,79	$\sigma^*$ (C2-C3)	a'	3,91
68	$\sigma^*$ (C1-C2)	a'	5,13	$\sigma^*$ (C1-C2)	a'	4,41
69	$\sigma^*$ (C1-O)	a'	13,57	$\sigma^*$ (C1-O)	a'	13,17



**Tabla S3.** Diferencia de energía teórica (NBO BP86/6-311+G(D)) entre diferentes orbitales para el conformero *gauche* del CPFB y los correspondientes valores experimentales (obtenidos de realizar una deconvolución del espectro TIY)

Transiciones		$\Delta E$ Transiciones (eV)	
Orbital inicial	Orbital final	NBO BP86-311+G(D)	Experimental
C(1) 1s	$\pi^*(C=O)$	269,0	287,4
C(1) 1s	$\sigma^*(C-Cl)$	272,0	290,6
C(2) 1s	$\sigma^*(C2-F7)$	276,1	293,8
	$\sigma^*(C2-F8)$		
C(3) 1s	$\sigma^*(C3-F9)$	276,2	
	$\sigma^*(C3-F10)$		
C(1) 1s	$\sigma^*(C1-C2)$	276,4	295,6
C(2) 1s	$\sigma^*(C1-C2)$	278,0	
	$\sigma^*(C2-C3)$	277,5	
C(3) 1s	$\sigma^*(C3-C4)$	277,1	297,4
C(4) 1s	$\sigma^*(C4-F11)$	278,2	
	$\sigma^*(C4-F12)$	278,3	
	$\sigma^*(C4-F13)$		
	$\sigma^*(C3-C4)$	278,7	298,4
C(1) 1s	RY (C1)	290,3	310,2
	RY (C1)	291,7	



## 4.8 Referencias

---

- 1 Saunders, J. H.; Slocombe, R. J.; Hardy, E. E. The Preparation of *p*-Trifluoro-phenylacetophenone. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 752–752.
- 2 Torrico Vallejos, S.; Erben, M. F.; Ge, M. F.; Willner, H.; Della Védova, C. O. Conformational Behavior of CH<sub>3</sub>OC(O)SX (X = CN and SCN) Pseudohalide Congeners. A Combined Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3703–3712.
- 3 Campbell, N. L.; Gillis, C. J.; Klapstein, D.; Nau, W. M.; Balfour, W. J.; Fougère, S. G. Vibrational spectra and conformational behaviour of carbonyl isothiocyanates XCONCS, X = F, Cl, Br, MeO, EtO, and acetyl isothiocyanate CH<sub>3</sub>CONCS. *Spectrochim. Acta* **1995**, *51A*, 787–798.
- 4 Li, Y.; Lin, D.; Shi, Y.; MaoFa, G. Study on the atmospheric photochemical reaction of CF<sub>3</sub> radicals using ultraviolet photoelectron and photoionization mass spectrometer. *Sci. China Ser B-Chem.* **2008**, *51*, 316–321.
- 5 Geronés, M.; Erben, M. F.; Maofa, G.; Cavasso Filho, R. L.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. Study of the Photodissociation Process of ClC(O)SCH<sub>3</sub> Using Both Synchrotron Radiation and Hel photoelectron Spectroscopy in the Valence Region. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8049–8055.
- 6 Céolin, D.; Piancastelli, M. N.; Stolte, W. C.; Lindle, D. W. Partial ion yield spectroscopy around the Cl 2p and C 1s ionization thresholds in CF<sub>3</sub>Cl. *J. of Chem. Phys.* **2009**, *131*, 244301–244306.
- 7 Robin, M. B.; Ishii, I.; McLaren, R.; Hitchkcock, A. P. Fluorination Effects on the inner-shell spectra of unsaturated molecules. *J. of Electron Spec. and Related Phenomena* **1988**, *47*, 53–92.
- 8 Deleuze, M. S.; Pang, W. N.; Salam, A.; Shang, R. C. Probing Molecular Conformations with Electron Momentum Spectroscopy: The Case of *n*-Butane. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4049–4061.
- 9 Deleuze, M. S.; Knippenberg, S. Study of the molecular structure, ionization spectrum, and electronic wave function of 1,3-butadiene using electron momentum spectroscopy and benchmark Dyson orbital theories. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125-104309*, 1–13.
- 10 Morini, F.; Knippenberg, S.; Deleuze, M. S.; Hajgato, B. Quantum Chemical Study of Conformational Fingerprints in the Photoelectron Spectra and (e, 2e) Electron Momentum Distributions of *n*-Hexane. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4400–4417.
- 11 Rodríguez Pirani, L. S.; Erben, M. F.; Geronés, M.; Ma, C.; Ge, M.; Romano, R. M.; Cavasso Filho, R. L.; Della Védova, C. O. Outermost and Inner-Shell Electronic Properties of ClC(O)SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> studied Using Hel Photoelectron Spectroscopy and Synchrotron Radiation. *J. Phys. Chem A* **2011**, *115*, 21, 5307–5318.
- 12 Thissen, R.; Simon, M.; Hubin-Franskin, M.-J. Fragmentation of Methyl-Chloride Photoexcited Near Cl-(2p) by Mass-Spectrometry. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7548–7553.
- 13 Aitken, E. J.; Bahl, M. K.; Bomben, K. D.; Gimzewski, J. K.; Nolan, G. S.; Thomas, T. D. Electron spectroscopic investigations of the influence of initial- and final-state effects on electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4873–4879.

- 
- 14 Habenicht, W.; Baiter, H.; Müller-Dethlfs, K.; Schlag, E. W. "Memory Effects" in Molecular Fragmentation Induced by Site-Specific Core Excitation Using a Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometer. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6774-6780.
- 15 Mueller-Dethlefs, K.; Sander, M.; Chewter, L. A.; Schlag, E. W. Site-Specific Excitation in Molecules at Very High Energies: Changes in Ionization Patterns of  $\text{CF}_3\text{CH}_3$ . *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 6098-6100.
- 16 Yang, L.; Neville, J. J. Carbon 1s Excitation Spectroscopy of Propyne, Trifluoropropyne, and Propargyl Alcohol. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11163-11171.
- 17 Lessard, R.; Cuny, J.; Cooper, G.; Hitchcock, A. P. Inner-shell excitation of gas phase carbonates and  $\alpha$ - $\gamma$ -dicarbonyl compounds. *Chem. Phys.* **2007**, *331*, 298-303.
- 18 Geronés, M.; Erben, M. F.; Romano, R. M.; Cavasso Filho, R. L.; Della Védova, C. O. Evidence for the Formation of an Interstellar Species,  $\text{HCS}^+$ , during the Ionic Fragmentation of Methyl Thiofluoroformate,  $\text{FC(O)SCH}_3$ , in the 100-1000 eV Region. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12353-12361.
- 19 Geronés, M.; Erben, M. F.; Romano, R. M.; Cavasso Filho, R. L. Della Védova, C. O. Dissociative Photoionization of Methyl Thiochloroformate,  $\text{ClC(O)SCH}_3$ , Following Sulfur 2p, Chlorine 2p, Carbon 1s, and Oxygen 1s Excitations. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7498-7507.
- 20 Erben, M. F.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. Ionic Fragmentation on  $\text{ClC(O)SCL}$ . Evidence of a Highly Charged Molecular ion and Confirmation of Unusual Dissociation Mechanisms for Halocarbonylsulfenyl Chlorides. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 304-313.
- 21 Bava, Y. B.; Berrueta Martínez, Y.; Moreno Betancourt, A.; Erben, M. F.; Cavasso Filho, R.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M. Ionic Fragmentation Mechanisms of 2,2,2-trifluoroethanol Following Excitation with Synchrotron Radiation, *ChemPhysChem*, **2015**, *16*, 322-330.
- 22 Ibuki, T.; Shimada, Y.; Hashimoto, R.; Nagaoka, S.; Hino, M.; Okada, K.; Suzuki, I. H.; Morishita, Y.; Tamenori, Y. *Chem. Phys.* **2005**, *314*, 119-126.
- 23 Laskin, J.; Lifshitz, C. Kinetic energy release distributions in mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*, 459-478.
- 24 Santos, A. C. F.; Lucas, C. A.; de Souza, G. G. B. Dissociative photoionization of  $\text{SiF}_4$  around the Si 2p edge: a new TOFMS study with improved mass resolution. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, *114-116*, 115-121.
- 25 Cortés, E.; Della Védova, C. O.; Geronés, M.; Romano, R. M.; Erben, M. F. Perchloromethyl Mercaptan,  $\text{CCl}_3\text{SCL}$ , Excited with Synchrotron Radiation in the Proximity of the Sulfur and Chlorine 2p Edges: Dissociative Photoionization of Highly Halogenated Species. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9624-9632.
- 26 Eland, J. H. A new two-parameter mass spectrometry. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 381-387.
- 27 Simon, M.; Lebrun, T.; Martins, R.; de Souza, G. G. B.; Nenner, I.; Lavollee, M.; Morin, P. Multicoincidence mass spectrometry applied to hexamethyldisilane excited around the silicon 2p edge. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5228-5237.
- 28 Molina, M. J.; Rowland, F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atoms catalyzed destruction of ozone. *Nature*, **1974**, *249*, 810-812.

# 5

## $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$

---

### 5.1 Resumen

La estructura electrónica del anhídrido trifluoroacético,  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$  (ATFA), fue investigada mediante la utilización de radiación sincrotrón en la región electrónica de la capa cerrada. De esta manera los espectros de rendimiento total de iones obtenidos alrededor de los potenciales de ionización internos de C 1s, O 1s y F 1s, permitieron detectar transiciones electrónicas resonantes que culminan con un decaimiento electrónico y una subsecuente generación de fragmentos iónicos. La asignación de las mismas fue estimada mediante el cálculo energético de los diferentes NBO y la comparación con estudios de la misma naturaleza.

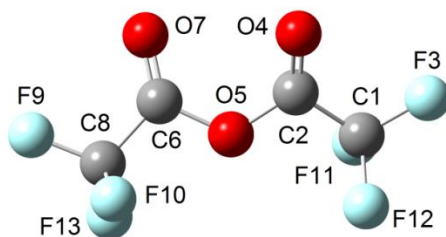
La determinación de la energía cinética liberada por los fragmentos detectados en los espectros PEPICO en conjunto con el análisis de las formas y pendientes de las islas de coincidencias obtenidas en los espectros PEPIICO permitió la determinación de diversos mecanismos de fotofragmentación.

### 5.2 Origen de la muestra

Una muestra de anhídrido trifluoroacético 99% de origen comercial (Sigma Aldrich, número de producto 106232), cuya pureza fue verificada mediante espectroscopia IR de la fase vapor fue envasada al vacío y estudiada en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón.

### 5.3 Cálculos computacionales

La curva de energía potencial en función del ángulo diedro  $\phi(\text{C}2\text{O}5-\text{C}6\text{O}7)$  realizada con el modelo teórico B3LYP/6-31G(D) y reportada por Chun-Ping<sup>1</sup> *et al.* presenta dos mínimos, correspondientes a los dos conformeros del ATFA: *syn-syn* y *syn-anti*. De acuerdo a los cálculos presentados por ese autor, llevados a cabo con varias aproximaciones computacionales utilizando el método B3LYP en conjunto con las bases 6-31G(D), 6-31G(D), 6-311G(D) y 6-311+G(D), el conformero *syn-anti* es energéticamente desfavorable con respecto a la conformación más simétrica (*syn-syn*). La Figura 1 presenta la estructura optimizada del conformero más estable calculada en este trabajo utilizando la aproximación B3LYP/6-311+G(D).



**Figura 1.** Estructura del conformero más estable del ATFA (*syn-syn*).

## 5.4 Estudio electrónico

### 5.4.1 Zona de la capa cerrada

#### 5.4.1.1 Espectros de rendimiento total de iones

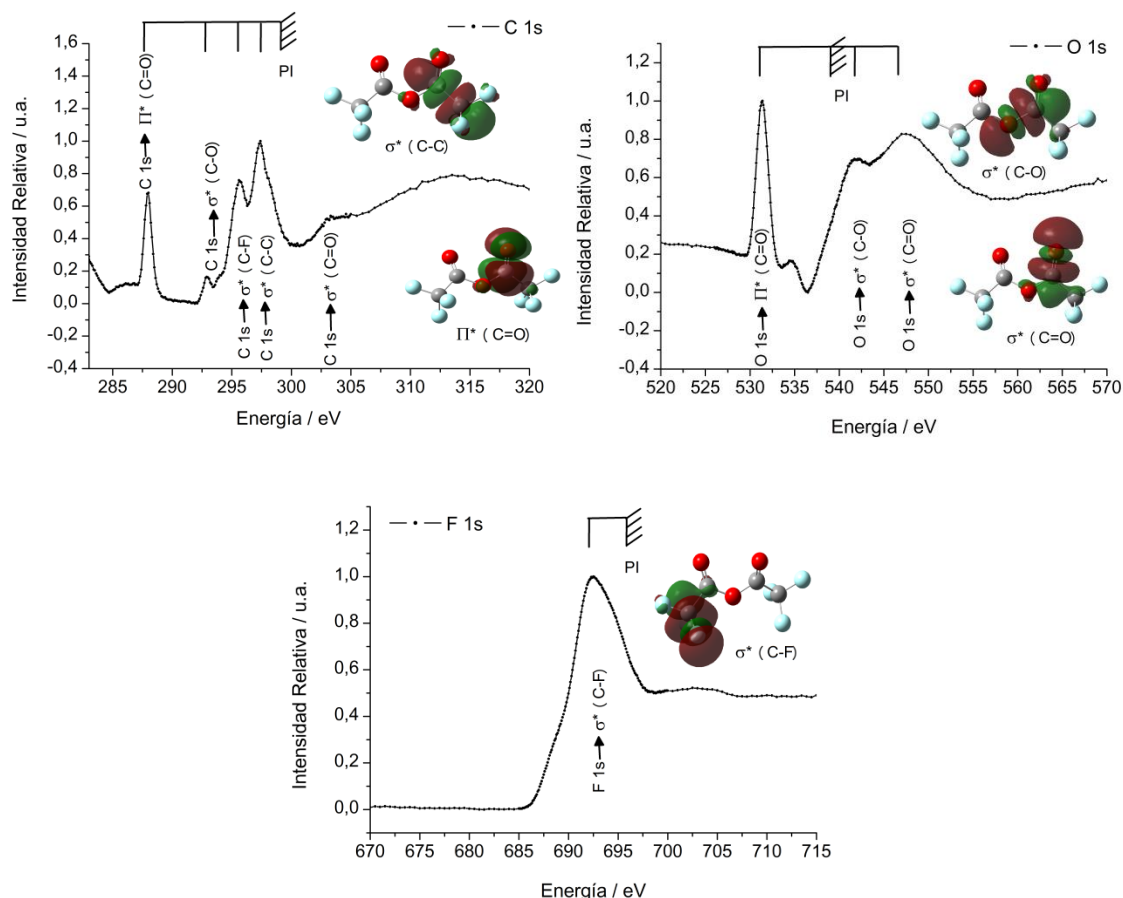
La Figura 2 presenta los espectros de rendimiento total de iones (RTI) adquiridos alrededor de tres potenciales de ionización internos del ATFA (C 1s, O 1s y F 1s) en la línea de luz SGM del LNLS.

Todos los espectros fueron alcanzados en tres etapas. C 1s: 275,0–283,0 eV, 283,1–305,0 eV y 305,5–320,0 eV, con una resolución de 0,5 eV, 0,1 eV y 0,5 eV, respectivamente; O 1s: 520,0–526,0 eV, 526,1–545,0 eV y 545,5–570,0 eV, con una resolución de 0,5 eV, 0,1 eV y 0,5 eV, respectivamente; y, F 1s: 670,0–685,0 eV, 685,1–700,0 eV y 700,5–715,0 eV, con una resolución de 0,5 eV, 0,1 eV y 0,5 eV, respectivamente. En todos los casos el tiempo de adquisición fue de 8 segundos por paso.

Como puede observarse, por debajo de los potenciales de ionización internos (señalados en la Figura 2 como “PI”) se originan diversas señales correspondientes a la generación de iones. Este fenómeno es explicable en términos de procesos de tipo Auger, los cuales comienzan con transiciones electrónicas resonantes de electrones internos hasta orbitales moleculares desocupados y culminan con un decaimiento electrónico y una subsecuente ionización y posible fragmentación.

Con el objetivo de asignar las señales de los espectros de RTI correspondientes a diferentes transiciones electrónicas resonantes, se llevaron a cabo cálculos computacionales utilizando la aproximación NBO BP83/6-311+G(D). Los 65 NBO de menor energía están listados en la Tabla S1.

La energía teórica de las diferentes transiciones fue estimada realizando la diferencia entre las energías de los NBO desocupados de menor energía y la de los NBO internos (C 1s, O 1s y F 1s). La correlación entre los valores experimentales y teóricos de las transiciones electrónicas resonantes se presenta en la Tabla S2 y la Figura S1.



**Figura 2.** Espectros RTI del ATFA tomados alrededor de los potenciales de ionización (PI) atómicos del C 1s, O 1s y F 1s y algunos orbitales moleculares.

#### 5.4.1.1.1 C 1s

Las bandas del espectro de rendimiento total de iones tomado en la zona de la ionización del C 1s (Figura 2) pudieron ser explicadas con la ayuda de los cálculos computacionales y de estudios similares reportados. El cálculo de las energías de los OM utilizado en este trabajo no logra predecir las energías de las transiciones correctamente pero sí permite realizar las asignaciones de las mismas.

A 288,0 eV el espectro presenta una señal correspondiente a las transiciones electrónicas resonantes C(2)/C(6)  $1s \rightarrow \pi^*(C2=O4)/\pi^*(C6=O7)$  (la numeración de los átomos corresponde a la presentada en la Figura 1) en total acuerdo con la asignación realizada para el  $CF_3CF_2C(O)OH$  en esta misma tesis y para el  $CF_3C(O)OH$  en el trabajo publicado por Robin *et. al.*<sup>2</sup>

A 293,9 eV tiene lugar la transición C(2)/C(6)  $1s \rightarrow \sigma^*(C2-O5)/\sigma^*(C6-O5)$ . De acuerdo a nuestros cálculos, la banda ubicada a 295,1 eV corresponde a las transiciones C(2)/C(6)  $1s \rightarrow \sigma^*(C2-C1)/\sigma^*(C6-C8)$  y C(1)/C(8)  $1s \rightarrow \sigma^*(C-F)$ . La segunda de estas asignaciones coincide con la atribución realizada para el ácido trifluoroacético: C( $CF_3$ )  $1s \rightarrow \sigma^*(C-F)$  a 295,6 eV. Sin embargo, la transición C(C=O)  $1s \rightarrow \sigma^*(C-C)$  para el  $CF_3C(O)OH$  fue reportada a 297,4 eV.<sup>2</sup>

Las transiciones  $C(1)/C(8) 1s \rightarrow \sigma^*(C2-C1)/\sigma^*(C6-C8)$  tienen lugar a 298,3 eV en total acuerdo con Robin *et al.* quienes reportaron la transición electrónica resonante  $C(CF_3) 1s \rightarrow \sigma^*(C-C)$  para el  $CF_3C(O)OH$  a 298,3 eV.<sup>2</sup>

La última transición resonante evidenciada en este espectro de RTI corresponde a  $C(2)/C(6) 1s \rightarrow \sigma^*(C2-O4)/\sigma^*(C6-O7)$  y ocurre a 303,3 eV en coincidencia con el valor encontrado para el  $CF_3C(O)OH$ .<sup>2</sup>

La Tabla S2 compara las energías de las transiciones experimentales y teóricas. La correlación entre las transiciones teóricas y experimentales se manifiesta en la Figura S1.

El potencial de ionización de los electrones C 1s ( $CF_3$ ) se hace evidente alrededor de 298 eV, el cual se acerca al reportado para el carbono perfluorado del ácido trifluoroacético.<sup>2</sup> Por otra parte, el potencial de ionización de los electrones C 1s de los carbonos carbonílicos es difícil de observar a partir del espectro de RTI debido a su valor energético cercano al de diferentes transiciones electrónicas resonantes, según Robin *et al.*, esta transición electrónica hacia el continuo es esperable a 296,55 eV.<sup>2</sup>

#### 5.4.1.1.2 O 1s

Tres bandas anchas predominan en el espectro de RTI adquirido en las cercanías del potencial de ionización del O 1s (Figura 2). La primera de ellas localizada a 531,4 eV corresponde, según estudios similares de especies carbonílicas, a la transición  $O 1s \rightarrow \pi^*(C=O)$ .<sup>3,4</sup>

De acuerdo a lo reportado por Robin *et al.*, las bandas ubicadas a 541,9 y 547,5 eV están asociadas a las transiciones  $O 1s \rightarrow \sigma^*(C-O)$  y  $O 1s \rightarrow \sigma^*(C=O)$ , respectivamente.<sup>2</sup>

Del espectro de RTI, se desprende que el potencial de ionización del O 1s correspondiente al ATFA se encuentra aproximadamente a 541 eV, en buen acuerdo con valores previamente reportados: 539,6, 535,7 y 535,3 eV para  $CF_3C(O)OH$ ,  $ClC(O)SCH_3$  y  $ClC(O)SCL$ .<sup>2,5,6</sup>

#### 5.4.1.1.3 F 1s

Una única banda centrada en 692,4 eV protagoniza el espectro de RTI adquirido en la zona de ionización del F 1s (Figura 2). De acuerdo a lo descrito previamente para los casos del  $CF_3CF_2C(O)OH$  y  $CF_3CF_2CF_2C(O)Cl$  esta banda es originada con diferentes transiciones resonantes del tipo  $C 1s \rightarrow \sigma^*(C-F)$ .

El potencial de ionización del F 1s tiene lugar a aproximadamente 695 eV en comparación con el valor reportado (695,1 eV) para los grupos  $CF_3$  del ácido trifluoroacético.<sup>2</sup>

### 5.4.1.2 Estudio de los mecanismos de foto-fragmentación

#### 5.4.1.2.1 Espectros PEPICO

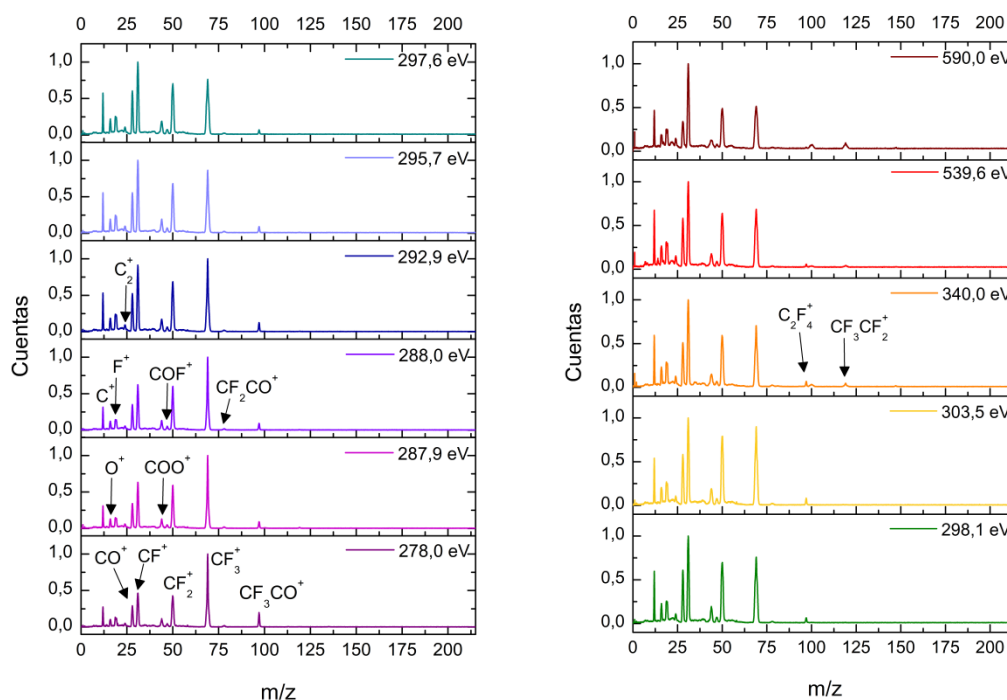
Varios espectros PEPICO fueron adquiridos a diferentes energías: 278,0, 287,9, 288,0, 292,9, 295,7, 297,6, 303,5, 340,0; 539,6 y a 590,0 eV (Figura 3) utilizando la línea de luz SGM del LNLS.

Como puede observarse en la Figura 3 el ión molecular no es detectado siendo el ion  $CF_3CO^+$  ( $m/z = 97$ ) el fragmento de mayor peso molecular observable a bajas energías. Por otra parte a partir de 340,0 eV se puede observar la generación de los iones  $C_2F_4^+$  y  $CF_3CF_2^+$  los cuales pueden ser inequívocamente generados mediante procesos de reordenamiento.



A las energías más bajas estudiadas la señal correspondiente a la generación del ión  $\text{CF}_3^+$  es la más intensa, lo que coincide con lo observado a las mismas energías para el  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  pero no para el  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ . A 292,9 eV la generación del ión  $\text{CF}_3^+$  como ión más liviano pierde protagonismo y el ión  $\text{CF}^+$  pasa a ser el fragmento más abundante en coincidencia con los casos estudiados de  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  y  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ .

Las áreas relativas de las bandas observadas en los espectros PEPICO están detalladas en la Tabla 1. Como puede apreciarse de los espectros y quizás más claramente de la integración de los mismos los procesos de atomización van adquiriendo relevancia a medida que aumenta la energía de la radiación incidente. Como se mencionó anteriormente, los fragmentos  $\text{C}_2\text{F}_4^+$  y  $\text{CF}_3\text{CF}_2^+$  (con contribuciones despreciables) son detectables a altas energías. Además de lo mencionado, los espectros no presentan mayores variaciones entre sí. En este estudio no se detectaron especies doblemente cargadas.



**Figura 3.** Espectros PEPICO del ATFA adquiridos entre 280,0 eV y 590,04 eV en la línea de luz SGM del LNLS.

**Tabla 1.** Áreas relativas % correspondiente a los fragmentos detectados en los espectros PEPICO del ATFA conseguidos entre 278,0 eV y 590,0 eV

Ión	m	z	Área relativa %										
			278,0 eV	287,9 eV	288,0 eV	292,9 eV	295,7 eV	297,6 eV	298,1 eV	303,5 eV	340,0 eV	539,6 eV	590,0 eV
$\text{C}^+$	12	1	6,36	6,87	7,53	8,55	8,58	8,83	8,78	9,04	9,96	9,78	9,75
$\text{O}^+$	16	1	3,68	3,98	3,94	3,94	4,05	4,48	4,46	4,84	5,16	5,56	5,36
$\text{F}^+$	19	1	7,21	7,33	7,89	7,50	9,43	9,71	9,92	9,77	9,71	10,39	10,36

C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	24	1	2,17	2,14	2,69	3,69	3,06	3,45	3,54	3,11	2,91	3,97	3,90
CO <sup>+</sup>	28	1	10,02	10,12	10,65	11,74	12,08	12,25	12,24	12,55	12,20	12,60	9,65
CF <sup>+</sup>	31	1	17,29	19,50	20,18	21,11	21,69	21,28	20,91	20,27	22,77	21,07	25,71
CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	44	1	3,57	4,24	4,21	4,31	4,10	3,76	4,20	3,64	3,97	4,21	3,29
COF <sup>+</sup>	47	1	1,07	0,91	0,99	0,93	0,99	0,99	1,03	1,05	0,79	0,94	0,79
CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	50	1	16,14	17,99	19,14	16,42	16,04	16,56	16,55	17,62	14,92	14,78	14,93
CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	69	1	28,59	25,01	21,12	20,30	18,78	17,77	17,53	17,30	16,80	16,26	15,97
CF <sub>2</sub> CO <sup>+</sup>	78	1	0,56	0,54	0,47	0,41	0,38	0,36	0,33	0,31	0,30	0,22	0,17
CF <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>	97	1	3,35	1,38	1,19	1,10	0,83	0,57	0,53	0,51	0,51	0,21	0,11

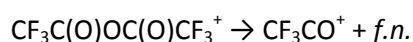
La energía cinética liberada (ECL) por cada uno de los fragmentos iónicos más relevantes fue calculada a partir de los espectros PEPICO adquiridos entre 278,0 y 590,0 eV (Tabla 2). Como ha sido previamente descrito la ECL provee información concerniente a la dinámica de fragmentaciones unimoleculares.<sup>7</sup>

**Tabla 2.** ECL (eV) de los fragmentos iónicos más relevantes detectados en los espectros PEPICO del ATFA adquiridos en la zona energética de la capa cerrada

Ión	Energía cinética liberada (eV)											
	278,0 eV	287,9 eV	288,0 eV	292,9 eV	295,7 eV	297,6 eV	298,1 eV	303,5 eV	340,0 eV	539,6 eV	590,0 eV	
C <sup>+</sup>	0,55	0,59	0,63	0,62	0,54	0,59	0,60	0,78	0,65	0,65	0,88	
O <sup>+</sup>	0,94	0,89	0,98	0,98	0,92	0,87	0,91	1,45	1,10	1,13	1,43	
F <sup>+</sup>	1,75	1,66	1,72	1,53	1,54	1,64	1,65	1,42	1,35	1,87	2,24	
CO <sup>+</sup>	0,45	0,43	0,43	0,48	0,43	0,44	0,45	0,56	0,55	0,56	0,68	
CF <sup>+</sup>	0,42	0,36	0,37	0,41	0,37	0,42	0,44	0,45	0,47	0,46	0,46	
CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,24	0,18	0,19	0,25	0,22	0,27	0,29	0,34	0,47	0,40	0,83	
COF <sup>+</sup>	0,24	0,20	0,17	0,19	0,20	0,22	0,25	0,23	0,23	0,25	0,30	
CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,28	0,22	0,21	0,28	0,27	0,31	0,33	0,31	0,35	0,35	0,41	
CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,05	0,06	0,06	0,14	0,19	0,27	0,28	0,23	0,27	0,29	0,33	
CF <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	

Como fuera desarrollado oportunamente los fragmentos con ECL ≤ 0,20 eV provienen de una fotofragmentación de una especie simplemente cargada y por ello son generados simultáneamente con especies neutras no detectables.<sup>8</sup> De esta forma el mecanismo de generación del ión CF<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> se corresponde con el presentado en el Esquema 1. La no detección del ión CF<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> en los espectros PEPICO (ver la sección siguiente) respalda esta explicación.

**Esquema 1.** Mecanismo de fragmentación del ión molecular para generar CF<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>.



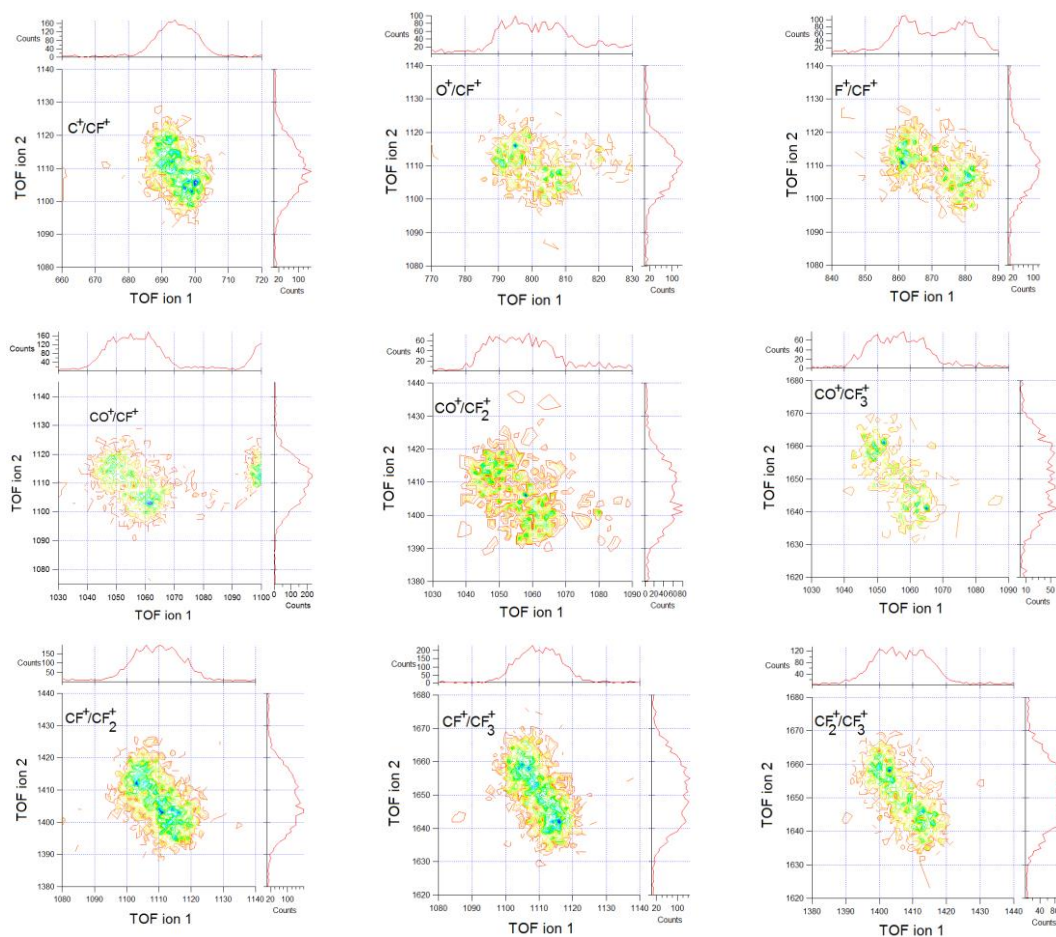
Por otra parte se puede observar como el ión  $\text{CF}_3^+$  hasta 295,7 eV presenta valores de  $\text{ECL} \leq 0,20$  eV indicando que hasta esta energía el mismo es producido mediante un mecanismo que genera además uno o más fragmentos neutros. A partir de 297,6 eV el valor de la ECL vinculado al fragmento iónico  $\text{CF}_3^+$  supera los 0,20 eV, lo que implica que empieza a ser generado simultáneamente con otros iones.

#### 5.4.1.2.2 Espectros PEPIICO

Las islas de dobles coincidencias de los espectros PEPIICO están íntimamente relacionadas con los mecanismos de fragmentación que originan a los fragmentos que las forman. La relación entre las pendientes y las formas de las islas fue estudiada y reportada por Eland<sup>9</sup> y Simon<sup>10</sup> *et al.*

En el estudio de una molécula como el  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$  resulta especialmente interesante la detección de dobles coincidencias simétricas, esto es, entre grupos iónicos equivalentes, como  $\text{CO}^+/\text{CO}^+$ ,  $\text{CF}^+/\text{CF}^+$ ,  $\text{CF}_2^+/\text{CF}_2^+$  y  $\text{CF}_3^+/\text{CF}_3^+$ . Sin embargo, la localización de estas islas sobre la diagonal con pendiente +1 que marca el fin del dominio del espectro dificulta el estudio de la pendiente de las mismas.

La Figura 4 presenta el resto de las islas detectadas en el espectro PEPIICO del ATFA tomado a 590,0 eV en la línea de luz SGM del LNLS. Las pendientes de las islas detectadas y los mecanismos cuyas pendientes teóricas mejor se ajustan a los valores experimentales están listados en la Tabla 3.



**Figura 4.** Islas de coincidencias del espectro PEPIPICO del APFP adquirido a 590,0 eV.

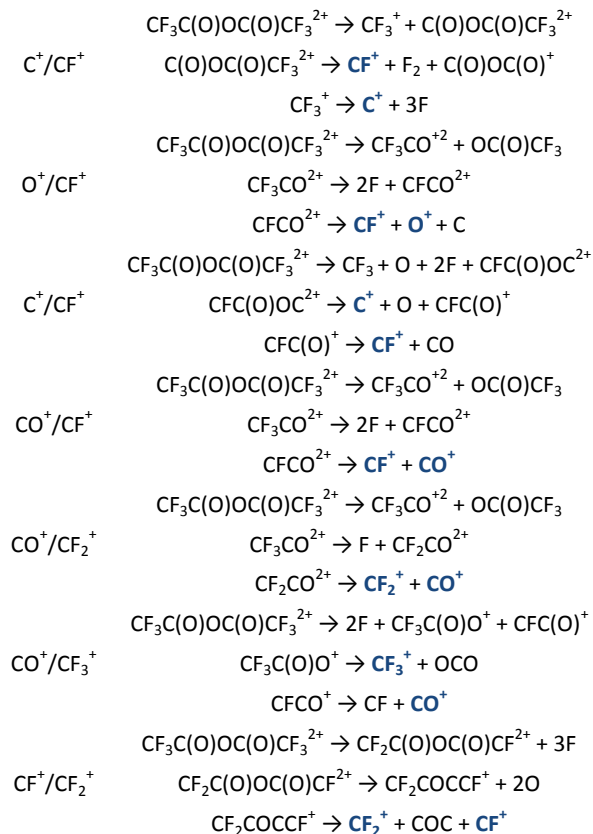
**Tabla 3.** Pendientes experimentales correspondientes a las islas detectadas en los espectros PEPIPICO del ATFA obtenido a 590,0 eV y mecanismos propuestos conjuntamente con sus pendientes teóricas

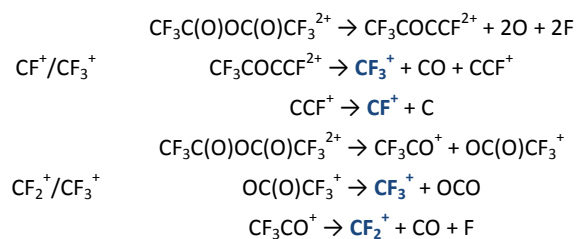
Coincidencias	Pendientes experimentales	Pendientes teóricas	Mecanismos propuestos
C <sup>+</sup> /CF <sup>+</sup>	-1,24	-1,26	DSC
O <sup>+</sup> /CF <sup>+</sup>	-1,00	-1,00	SCD
F <sup>+</sup> /CF <sup>+</sup>	-0,53	-0,53	DSLSCD
CO <sup>+</sup> /CF <sup>+</sup>	-1,00	-1,00	SDC
CO <sup>+</sup> /CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-1,00	-1,00	SDC
CO <sup>+</sup> /CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-1,22	-1,29	DSC
CF <sup>+</sup> /CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-1,01	-1,00	SCD
CF <sup>+</sup> /CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-1,44	-1,38	DSLSCD
CF <sub>2</sub> <sup>+</sup> /CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-1,12	-1,18	DSC

SCD: separación de cargas diferidas, DSC: decaimiento secundario en competencia, DSLSCD: decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferidas.

Los mecanismos de las fragmentaciones que originan las dobles coincidencias mostradas en la Figura 4 y en la Tabla 3, están detallados en el Esquema 2.

**Esquema 2.** Mecanismos de fragmentación propuestos para las diferentes dobles coincidencias del ATFA a 590,0 eV.





Como fuera anteriormente desarrollado, a esta energía (590,0 eV) el ión  $\text{CF}_3^+$  es producido en coincidencia con otros iones. Llama la atención en especial la coincidencia  $\text{CO}^+/\text{CF}_3^+$ , cuyo mecanismo muestra que ambos fragmentos no están originalmente unidos covalentemente en la molécula neutra. Lo contrario ocurre en los casos de las coincidencias  $\text{CO}^+/\text{CF}^+$  y  $\text{CO}/\text{CF}_2^+$ , siendo el mecanismo de fragmentación que los origina la principal diferencia entre estos casos y el anteriormente citado.



## 5.5 Conclusiones

La simetría y energía de los orbitales moleculares del ATFA fueron determinadas mediante cálculos químico cuánticos. La diferencia energética entre orbitales moleculares desocupados y orbitales internos permitió estimar la energía de diferentes transiciones electrónicas. La correlación entre las energías de transición teóricas y experimentales (obtenidas del análisis los espectros de rendimiento total de iones) fue evidenciada mediante un ajuste lineal entre ambos valores.

El análisis de los espectros PEPICO tomados entre 278,0 y 590,0 eV en conjunto con el estudio de las islas de doble coincidencias obtenida del espectro PEPICO de 590,0 eV permitió la determinación de diferentes mecanismos de fotofragmentación del  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ . En particular, la energía cinética liberada ( $\text{ECL} < 0,20 \text{ eV}$ ) del fragmento  $\text{CF}_3\text{CO}^+$  determinada a diferentes energías, en conjunto con la ausencia de este fragmento en los espectros PEPICO demuestran que este ión se genera simultáneamente con otros fragmentos neutros a partir de la fragmentación del ión molecular simplemente cargado. Por otra parte, el fragmento  $\text{CF}_3^+$  es originado mediante diferentes mecanismos conforme aumenta la energía.





## 5.6 Información suplementaria

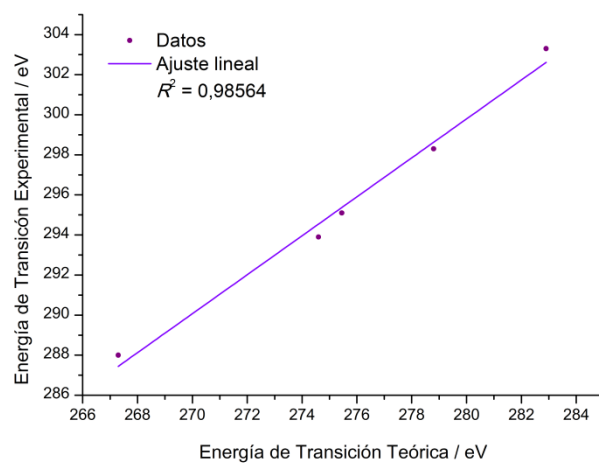
**Tabla S1.** Orbitales moleculares de menor energía correspondiente al conformero *syn-syn* del  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{F}_3$  calculados con la aproximación NBO BP86/6-311+G(D)

N°	OM	Energía (eV)
1	F10 1s	-650.66868
2	F11 1s	-650.66868
3	F12 1s	-650.6568
4	F13 1s	-650.6568
5	F3 1s	-650.592
6	F9 1s	-650.59173
7	O5 1s	-505.3563
8	O4 1s	-501.54201
9	O7 1s	-501.54201
10	C1 1s	-273.15711
11	C8 1s	-273.15711
12	C2 1s	-270.10989
13	C6 1s	-270.10989
14	$\sigma$ (C6–O7)	-29.05983
15	$\sigma$ (C2–O4)	-29.05929
16	LP F10	-28.26603
17	LP F11	-28.26576
18	LP F12	-28.25199
19	LP F13	-28.25172
20	LP F3	-28.0935
21	LP F9	-28.0935
22	$\sigma$ (C1–F3)	-25.4448
23	$\sigma$ (C8–F9)	-25.4448
24	$\sigma$ (C8–F13)	-25.12242
25	$\sigma$ (C1–F12)	-25.12107
26	$\sigma$ (C1–F11)	-25.09569
27	$\sigma$ (C8–F10)	-25.09461
28	$\sigma$ (C2–O5)	-23.92011
29	$\sigma$ (O5–C6)	-23.91984
30	LP O4	-19.05147
31	LP O7	-19.05147
32	$\sigma$ (C1–C2)	-18.9162
33	$\sigma$ (C6–C8)	-18.9162
34	LP O5	-15.33681
35	$\pi$ (C2=O4)	-11.39913
36	$\pi$ (C6=O7)	-11.39913
37	LP F11	-10.9512

38	LP F10	-10.95093
39	LP F13	-10.94526
40	LP F12	-10.94499
41	LP F11	-10.91556
42	LP F10	-10.91529
43	LP F13	-10.908
44	LP F12	-10.90773
45	LP F3	-10.89153
46	LP F9	-10.89153
47	LP F3	-10.88235
48	LP F9	-10.88208
49	LP O5	-9.87768
50	LP O4	-7.76304
51	LP O7	-7.76304
52	$\pi^*$ (C6=O7)	-2.80179
53	$\pi^*$ (C2=O4)	-2.80152
54	$\sigma^*$ (C8-F10)	2.17944
55	$\sigma^*$ (C1-F11)	2.17998
56	$\sigma^*$ (C1-F12)	2.20698
57	$\sigma^*$ (C8-F13)	2.20779
58	$\sigma^*$ (C8-F9)	2.49426
59	$\sigma^*$ (C1-F3)	2.49453
60	$\sigma^*$ (O5-C6)	4.48821
61	$\sigma^*$ (C2-O5)	4.48848
62	$\sigma^*$ (C6-C8)	5.28066
63	$\sigma^*$ (C1-C2)	5.28093
64	$\sigma^*$ (C2-O4)	12.77316
65	$\sigma^*$ (C6-O7)	12.7737

**Tabla S2.** Energías teóricas y experimentales correspondientes a distintas transiciones electrónicas

Asignación	Energía de transición (eV)	
	Teórica	Experimental
C(2)/C(6) 1s $\rightarrow$ $\pi^*$ (C2=O4)/ $\pi^*$ (C6=O7)	267,3	288
C(2)/C(6) 1s $\rightarrow$ $\sigma^*$ (C2-O5)/ $\sigma^*$ (C6-O5)	274,6	293,9
C(2)/C(6) 1s $\rightarrow$ $\sigma^*$ (C2-C1)/ $\sigma^*$ (C6-C8)	275,4	295,1
C(1)/C(8) 1s $\rightarrow$ $\sigma^*$ (C-F)	275,5	
C(1)/C(8) 1s $\rightarrow$ $\sigma^*$ (C2-C1)/ $\sigma^*$ (C6-C8)	278,8	298,3
C(2)/C(6) 1s $\rightarrow$ $\sigma^*$ (C2-O4)/ $\sigma^*$ (C6-O7)	282,9	303,3



**Figura S1.** Correlación entre las transiciones teóricas (NBO BP86/6-311+G(D)) y experimentales (C 1s) y su correspondiente ajuste lineal.



## 5.7 Referencias

---

- 1 Chun-Ping, M.; Xiao-Qing, Z.; Mao-Fa, G. Halogen substituted acetic anhydrides: A Hel photoelectron spectroscopy and theoretical study. *J. Mol. Struct.* **2008**, *875*, 143–151.
- 2 Robin, M.B.; Ishii, I.; McLaren, R.; Hitchcock, A.P. Fluorination Effects on the Inner-Shell Spectra of Unsaturated Molecules *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1988**, *47*, 53–92.
- 3 Lessard, R.; Cuny, J.; Cooper, G.; Hitchcock, A. P. Inner-shell excitation of gas phase carbonates and  $\alpha$ -Y-dicarbonyl compounds. *Chem. Phys.* **2007**, *331*, 298–303.
- 4 Geronés, M.; Erben, M. F.; Romano, R. M.; Cavasso Filho, R. L.; Della Védova, C. O. Evidence for the Formation of an Interstellar Species,  $\text{HCS}^+$ , during the Ionic Fragmentation of Methyl Thiofluoroformate,  $\text{FC(O)SCH}_3$ , in the 100-1000 eV Region. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12353–12361.
- 5 Geronés, M.; Erben, M. F.; Romano, R. M.; Cavasso Filho, R. L. Della Védova, C. O. Dissociative Photoionization of Methyl Thiochloroformate,  $\text{ClC(O)SCH}_3$ , Following Sulfur 2p, Chlorine 2p, Carbon 1s, and Oxygen 1s Excitations. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7498–7507.
- 6 Erben, M. F.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. Ionic Fragmentation on  $\text{ClC(O)SCL}$ . Evidence of a Highly Charged Molecular ion and Confirmation of Unusual Dissociation Mechanisms for Halocarbonylsulfonyl Chlorides. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 304–313.
- 7 Laskin, J.; Lifshitz, C. Kinetic energy release distributions in mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*, 459–478.
- 8 Cortés, E.; Della Védova, C. O.; Geronés, M.; Romano, R. M.; Erben, M. F. Perchloromethyl Mercaptan,  $\text{CCl}_3\text{SCL}$ , Excited with Synchrotron Radiation in the Proximity of the Sulfur and Chlorine 2p Edges: Dissociative Photoionization of Highly Halogenated Species. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9624–9632.
- 9 Eland, J. H. A new two-parameter mass spectrometry. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 381–387.
- 10 Simon, M.; Lebrun, T.; Martins, R.; de Souza, G. G. B.; Nenner, I.; Lavollee, M.; Morin, P. Multicoincidence mass spectrometry applied to hexamethyldisilane excited around the silicon 2p edge. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5228–5237.



# Conclusiones - Parte 1

---

## Zona de valencia

Del estudio electrónico de las especies perfluoradas  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  y  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  en la zona energética de valencia se concluye que si bien en ambos casos el orbital LUMO está constituido por un orbital no enlazante localizado en el oxígeno carbonílico, pareciera que mientras el CPFB sigue una ionización vertical, el APFP evidencia una ionización adiabática o una autoionización.

A las energías más bajas en las que se detecta la generación de iones en los espectros PEPICO, el CPFB no presenta evidencia de la generación del ión molecular, pero sí de la formación de iones originados por la ruptura de un único enlace covalente siendo el ión más pesado detectado el  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})^+$ . Por otra parte, el APFP se ioniza generando el ión molecular y dos fragmentos originados por múltiples fragmentaciones como  $\text{C}_2\text{F}_4^+$  y  $\text{COH}^+$ .

## Zona de capa interna

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$  fueron estudiadas en la zona energética de la capa cerrada mediante los espectros de RTI, PEPICO y PEPIPICO.

Si bien los espectros de RTI adquiridos en la zona de ionización del C 1s y F 1s son muy similares, resulta interesante estudiar las diferencias entre los espectros alcanzados alrededor del potencial de ionización del O 1s. Mientras que en los casos del APFP y ATFA se pueden observar tres transiciones electrónicas resonantes, en el espectro del CPFB sólo se observan dos. Esto es debido a que el anhídrido y el ácido tiene dos átomos de oxígeno diferentes y por ello admiten dos transiciones del tipo  $\text{O } 1s \rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{O})$ . Por el contrario, el CPFB sólo presenta un átomo de oxígeno, por tanto sólo origina una transición de ese tipo.

En los tres casos, el mecanismo de la generación del ión  $\text{CF}_3^+$  es dependiente de la energía de la radiación incidente. De esta manera, a bajas energías este ión es formado en coincidencia con una o más especies neutras, mientras que a medida que aumenta la energía, este fragmento es generado en conjunto con otras especies iónicas.





---

TESIS DOCTORAL

“Preparación y estudio de las propiedades de especies  
moleculares conteniendo átomos de flúor”

---

PARTE 2



# 6 $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ , $\text{CCl}_3\text{SCN}$ y $\text{CCl}_2\text{FSCN}$

---

## 6.1 Resumen

Las propiedades estructurales y conformacionales de tres los tiocianatos de halometilo,  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ ,  $\text{CCl}_3\text{SCN}$  y  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$ , fueron estudiadas por medio de difracción electrones en fase gaseosa (DEG) y comparadas con las estructuras de la fase cristalina obtenidas por medio de difracción de rayos X (DRX). De manera complementaria se realizaron diferentes cálculos químico cuánticos.

En la fase gaseosa se encontraron en coexistencia dos conformaciones con respecto al ángulo diedro  $\text{XC-SC}$ , *gauche* y *anti*, ( $\text{X} = \text{Cl}$  en  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$  y  $\text{X} = \text{F}$  en  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$ ), siendo la conformación *gauche* menos energética y por ende más estable que la *anti*. En el caso del  $\text{CCl}_3\text{SCN}$  sólo fue encontrada la forma alternada entre los grupos  $\text{CCl}_3$  y  $\text{SCN}$ . Los cálculos computacionales reproducen estos resultados experimentales. En el estado sólido sólo los confórmeros *gauche* fueron detectados en los estudios del  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$  y  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$ .

Las estructuras cristalinas de estos tres compuestos presentan interacciones intermoleculares específicas incluyendo interacciones de tipo halógeno y calcógeno las cuales fueron estudiadas en términos energéticos y geométricos.

## 6.2 Síntesis

La síntesis del tiocianato de clorometilo ( $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ ), del tiocianato de triclorometilo ( $\text{CCl}_3\text{SCN}$ ) y del tiocianato de diclorofluorometilo ( $\text{CCl}_2\text{FSCN}$ ) fue llevada a cabo mediante la reacción entre el correspondiente precursor con fórmula general  $\text{RSCl}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_3$  y  $\text{CCl}_2\text{F}$ ) y cianuro de potasio ( $\text{KCN}$ ) en éter etílico como disolvente ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). Los productos fueron subsecuentemente purificados mediante sucesivas destilaciones trampa a trampa. La identidad y pureza de los tres tiocianatos fue verificada por medio de espectroscopia infrarroja.<sup>1,2</sup>

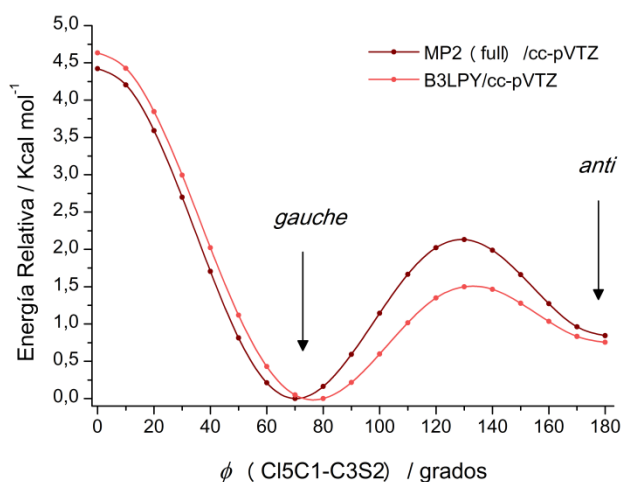
## 6.3 Cálculos computacionales

Las estructuras moleculares de  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ ,  $\text{CCl}_3\text{SCN}$  y  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$  fueron investigadas computacionalmente utilizando los niveles de aproximación B3LYP/cc-pVTZ y MP2(full)/cc-

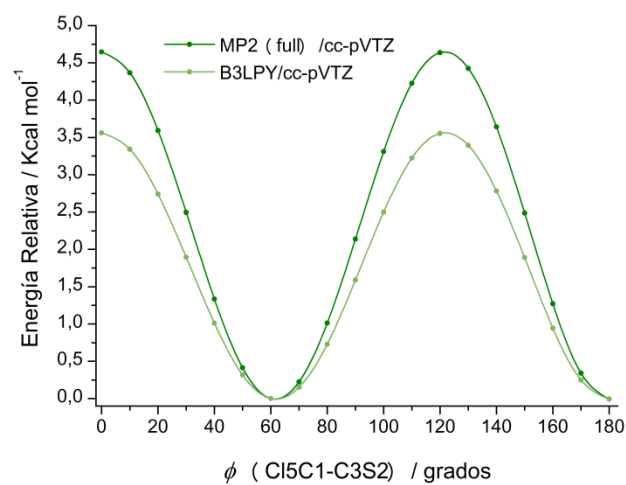
pVTZ. Las curvas de energía potencial para los tres tiocianatos en función de la rotación alrededor del enlace C1–S2 se muestran en la Figuras 1–3, las cuales predicen que el *conformero gauche* es el *conformero* más estable para CH<sub>2</sub>ClSCN y CCl<sub>2</sub>FSCN, con valores de ángulo diedro ClC–SC y FC–CS alrededor de 70 y 60°, respectivamente. A modo de comparación se calculó la función de la energía potencial del CCl<sub>3</sub>SCN para el mismo ángulo diedro, la cual resulta en una curva simétrica con un mínimo a 60° (Figura 2). Los máximos en las tres curvas de energía potencial corresponden a estructuras con orientaciones eclipsadas entre los grupos halometilos y tiocianatos (ángulos diedros ClC–SC y FC–CS de 0°).

Las dos aproximaciones utilizadas en este trabajo están en total acuerdo entre sí, sin embargo el método B3LYP predice barreras de energías más bajas comparadas con las que predice el método MP2.<sup>3</sup> En el caso del CH<sub>2</sub>ClSCN la barrera rotacional correspondiente a la conversión *gauche* → *anti* es menor a la mitad de la hallada en los otros dos casos (CCl<sub>2</sub>FSCN y CCl<sub>3</sub>SCN).

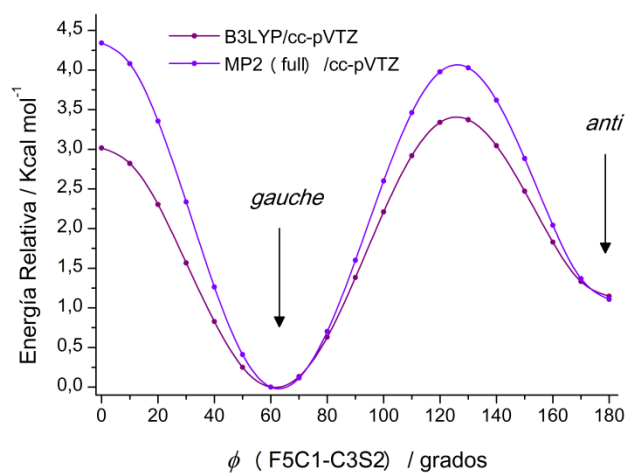
En la segunda etapa del análisis computacional, las geometrías de los diferentes *conformeros* fueron optimizadas y sus frecuencias vibracionales fueron calculadas utilizando las mismas aproximaciones descritas. La estructura molecular del CCl<sub>3</sub>SCN y los correspondientes modelos de los *conformeros gauche* y *anti* del CH<sub>2</sub>ClSCN y CCl<sub>2</sub>FSCN son presentados en la Figura 4. Los valores relativos de energías ( $\Delta E$ ) y de energías libres de Gibbs ( $\Delta G$ ) se muestran en la Tabla 1. La composición conformacional fue calculada utilizando la distribución de Boltzmann para CH<sub>2</sub>ClSCN y CCl<sub>2</sub>FSCN teniendo en cuenta la doble degeneración de los *conformeros gauche*. La población del *conformero anti* del CH<sub>2</sub>ClSCN a la temperatura de los experimentos de DEG alcanza una concentración que está entre el 15 y el 18 % de acuerdo a los cálculos computacionales, mientras que el *conformero anti* del CCl<sub>2</sub>FSCN presenta, aproximadamente, la mitad de esa población.



**Figura 1.** Curva de energía potencial en función del ángulo diedro  $\phi(\text{Cl5C1–S2C3})$  del CH<sub>2</sub>ClSCN.

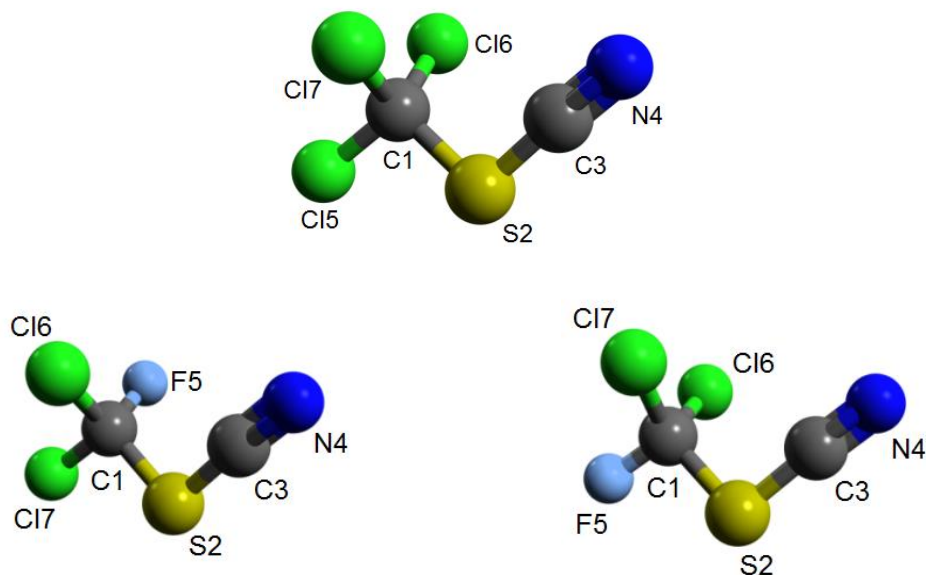


**Figura 2.** Curva de energía potencial en función del ángulo diedro  $\phi(\text{Cl5C1-S2C3})$  del  $\text{CCl}_3\text{SCN}$ .



**Figura 3.** Curva de energía potencial en función del ángulo diedro  $\phi(\text{F5C1-S2C3})$  del  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$ .





**Figura 4.** Estructuras optimizadas de los conformero *gauche* (izquierda) y *anti* (derecha) del  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$  (arriba) y  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$  (abajo). En el medio se muestra la estructura optimizada del  $\text{CCl}_3\text{SCN}$ .

**Tabla 1.** Energías totales ( $\Delta E$ ) y libres de Gibbs ( $\Delta G$ ) relativas, en  $\text{kcal mol}^{-1}$ , y abundancias  $\chi$  (%) de los conformeros *anti* de  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$  y  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$

Aproximación	$\text{CH}_2\text{ClSCN}$			$\text{CCl}_2\text{FSCN}$		
	$\Delta E^a$	$\Delta G^b$	$\chi^c$	$\Delta E^a$	$\Delta G^b$	$\chi^c$
B3LYP/cc-pVTZ	0,78	0,56	17,7	1,15	1,12	7,3
MP2(full)/cc-pVTZ	0,84	0,71	14,8	1,13	1,11	7,4

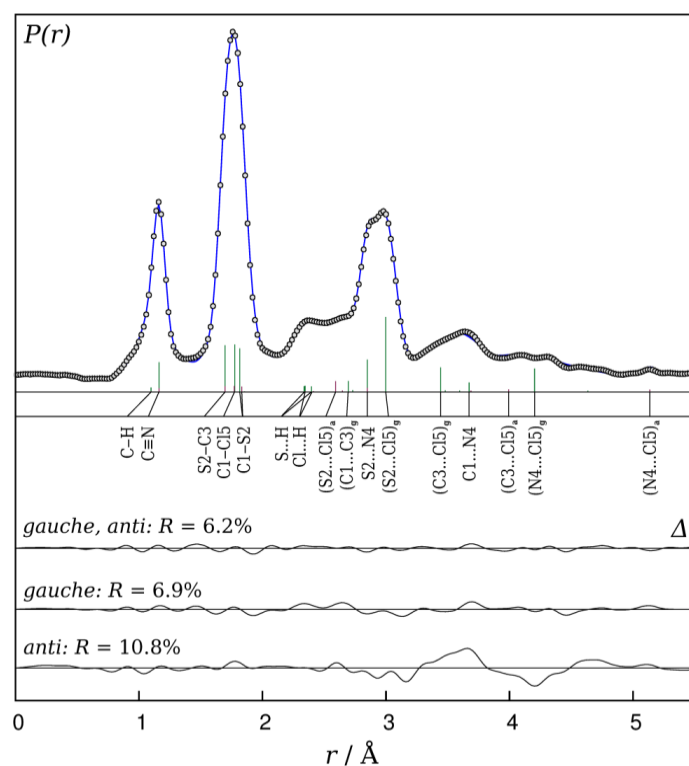
<sup>a</sup> $\Delta E = E_{\text{gauche}} - E_{\text{anti}}$ , <sup>b</sup> $\Delta G = G_{\text{gauche}} - G_{\text{anti}}$ , <sup>c</sup> Abundancia relativa del conformero *anti* calculada utilizando la distribución de Boltzmann a 336 K ( $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ ) y 305 K ( $\text{CCl}_2\text{FSCN}$ ).

#### 6.4 Estructura en fase gaseosa

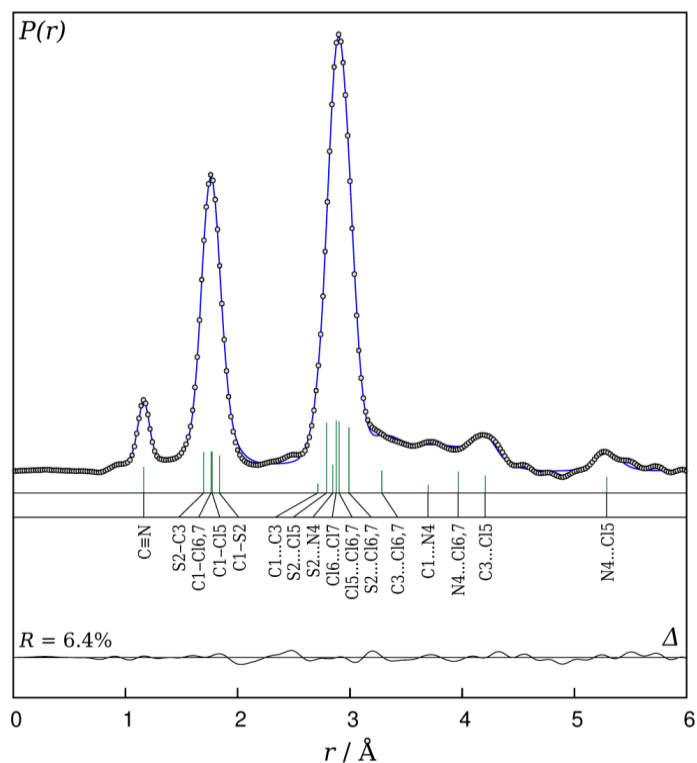
Los patrones de difracción fueron adquiridos utilizando un difractor de electrones en fase gaseosa modelo Balzers Eldigraph KD-G2<sup>4</sup> en la Universidad de Bielefeld. La Tabla S1 describe el diseño experimental de las medidas de difracción de electrones en fase gaseosa (DEG) llevadas a cabo para los tres tiocianatos de halometilo. Las curvas de intensidad se muestran en las Figuras S1-S6. Las amplitudes experimentales fueron refinadas en grupos (ver Tablas S2-S6).

Dos conjuntos de amplitudes teóricas y correcciones (B3LYP/6-31G(D) y O3LYP/cc-pVTZ) fueron probadas en los refinamientos. Aquellas calculadas utilizando la aproximación B3LYP/6-31G(D) permitieron obtener un mejor acuerdo con los datos experimentales y fueron utilizadas en los modelos finales. Para la especie  $\text{CCl}_3\text{SCN}$  se probó únicamente la existencia de una forma con orientación alternada entre los grupos  $\text{CCl}_3$  y  $\text{SCN}$ , mientras que para las especies  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$  y  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$  se utilizaron tres modelos: (a) solamente el conformero *anti*, (b) solamente el conformero *gauche* y (c) una mezcla de ambos conformeros. Los acuerdos de las funciones de distribución radial para cada modelo, conjuntamente con los factores  $R$ , se muestran en las Figuras 5–7.

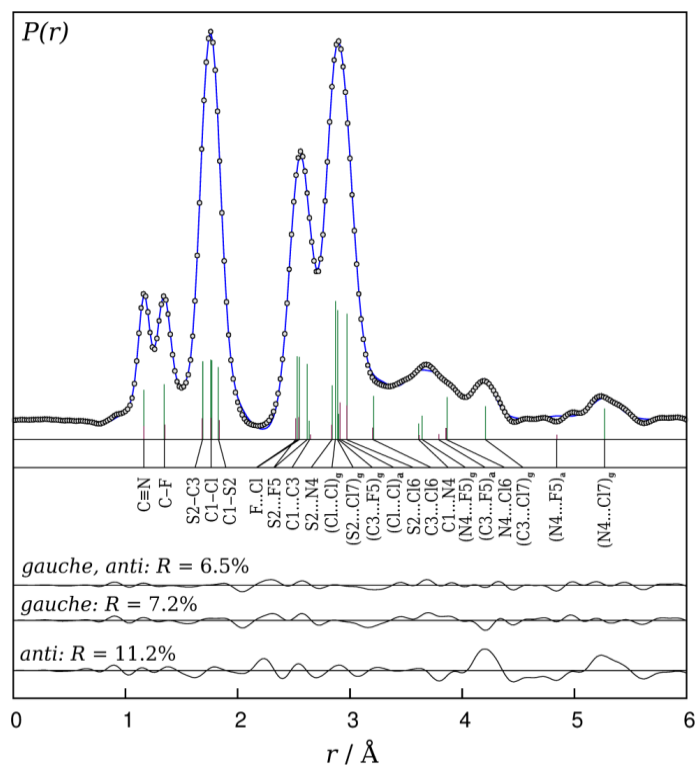
Las coordenadas cartesianas experimentales de los conformeros de los distintos tiocianatos están listadas en las Tablas S7-S11.



**Figura 5.** Función de distribución radial: datos experimentales (puntos) y modelo (línea continua) del  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ . Las líneas verticales corresponden a distancias interatómicas de los conformeros *gauche* (g) y *anti* (a). Las curvas diferencia para los distintos modelos utilizados se muestran abajo.



**Figure 6.** Función de distribución radial: datos experimentales (puntos) y modelo (línea continua) del  $\text{CCl}_3\text{SCN}$ . La curva diferencia para el modelo utilizado se muestra abajo.



**Figura 7.** Función de distribución radial: datos experimentales (puntos) y modelo (línea continua) del  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$ . Las líneas verticales corresponden a distancias interatómicas de los conformeros gauche (g) y anti (a). Las curvas



diferencia para los distintos modelos utilizados se muestran abajo.

Los parámetros geométricos relevantes obtenidos con DRX,<sup>5</sup> DEG y con los cálculos computacionales (CCSD(T)/cc-pVTZ) son comparados en las Tablas 2–4 para los tres tiocianatos estudiados. La definición de los parámetros  $r_g$ ,  $r_e$ ,  $r_a$  y  $r_\alpha$  está desarrollada en el capítulo “Materiales y métodos” de este trabajo.

**Tabla 2.** Parámetros estructurales experimentales y teóricos de CH<sub>2</sub>CISCN<sup>a</sup>

Parámetros	<i>gauche</i>				<i>anti</i>		
	GED		XRD	CCSD(T)	GED		CCSD(T)
	$r_e$	$r_g$	$r_\alpha$	$r_e$	$r_e$	$r_g$	$r_e$
C1–S2	1,805(2) <sup>1</sup>	1,818(2)	1,8074(2)	1,814	1,821(2) <sup>1</sup>	1,835(2)	1,830
S2–C3	1,691(4) <sup>2</sup>	1,698(4)	1,6891(3)	1,699	1,692(4) <sup>2</sup>	1,698(4)	1,700
C3–N4	1,159(3) <sup>3</sup>	1,163(3)	1,1601(4)	1,164	1,159(3) <sup>3</sup>	1,164(3)	1,164
C1–Cl5	1,766(2) <sup>1</sup>	1,777(2)	1,7721(3)	1,775	1,762(2) <sup>1</sup>	1,773(2)	1,771
C1–H6	1,081 <sup>b</sup>		1,10(2)	1,081	1,081 <sup>b</sup>		1,081
C1–H7	1,083 <sup>b</sup>		1,11(3)	1,083	1,081 <sup>b</sup>		1,081
C1–S2–C3	99,8(15) <sup>4</sup>		98,00(1)	98,2	96,5(35) <sup>8</sup>		96,3
S2–C3–N4	178,2 <sup>b</sup>		178,30(3)	178,2	179,6 <sup>b</sup>		179,6
S2–C1–Cl5	113,5(3) <sup>5</sup>		113,35(2)	114,3	91,4(19) <sup>9</sup>		107,4
S2–C1–H6	108,5(13) <sup>6</sup>		109,8(4)	109,6	108,7(13) <sup>6</sup>		109,8
S2–C1–H7	104,1(13) <sup>6</sup>		104,6(4)	105,2	108,7(13) <sup>6</sup>		109,8
Cl5–C1–H6	107,4(13) <sup>6</sup>		108,2(4)	108,5	107,9(13) <sup>6</sup>		109,0
Cl5–C1–H7	107,5(13) <sup>6</sup>		108,6(4)	108,6	107,9(13) <sup>6</sup>		109,0
H6–C1–H7	116,1(54) <sup>c</sup>		112,5(6)	110,6	126,6(41) <sup>c</sup>		111,7
Cl5–C1–S2–C3	71,8(39) <sup>7</sup>	63,7(3)	62,16(2)	71,9	180,0 <sup>b</sup>		180,0
$\chi$ , <sup>d</sup> %	89(3)		100	85	11(3)		15

<sup>a</sup> Los parámetros están dados en Å y grados. Los valores de 3 $\sigma$  están indicados entre paréntesis. Los superíndices 1, 2, ..., 9 indican los grupos, en los cuales los parámetros fueron refinados con diferencias fijas. El método CCSD(T) fue llevado a cabo con la base cc-pVTZ.

<sup>b</sup> Parámetros fijos.

<sup>c</sup> Parámetros dependientes.

<sup>d</sup> Composición conformacional. Los valores teóricos fueron calculados utilizando la distribución de Boltzmann a 305 K.

**Tabla 3.** Parámetros estructurales experimentales y teóricos de CCl<sub>3</sub>SCN<sup>a</sup>

Parámetros	Experimental				Teórico <sup>c</sup>			
	GED		XRD		B3LYP	MP2	CCSD	CCSD(T)
	$r_e$	$r_g$	$r_a$	$r_\alpha$	$r_e$	$r_e$	$r_e$	$r_e$
C1–Cl5	1,765(2) <sup>1</sup>	1,774(2)	1,773(2)	1,763(4)	1,791	1,766	1,770	1,776
C1–Cl6	1,757(2) <sup>1</sup>	1,765(2)	1,764(2)	1,756(5) <sup>f</sup>	1,780	1,758	1,763	1,768
C1–S2	1,826(2) <sup>1</sup>	1,839(2)	1,838(2)	1,828(1)	1,857	1,829	1,830	1,836
C3–S2	1,691(13) <sup>2</sup>	1,697(13)	1,696(13)	1,696(4)	1,695	1,685	1,698	1,698
C3–N4	1,158(9) <sup>3</sup>	1,163(9)	1,162(9)	1,144(6)	1,156	1,173	1,155	1,164
Cl5–C1–S2	101,4(7) <sup>4</sup>			102,7(2)	102,7	103,1	103,3	103,1
Cl6–C1–S2	112,3(4) <sup>5</sup>			111,6(2) <sup>f</sup>	112,0	111,6	111,7	111,7
Cl5–C1–Cl6	110,6(10) <sup>6</sup>			110,4(2) <sup>f</sup>	110,2	110,4	110,2	110,3
Cl6–C1–Cl7	109,4(20) <sup>d</sup>			110,0(2)	109,6	109,6	109,6	109,6

C1–S2–C3	99,9(17) <sup>7</sup>	98,6(2)	100,6	97,6	98,6	98,4
S2–C3–N4	177,1 <sup>e</sup>	177,9(5)	176,3	177,5	177,0	177,1
Cl6–C1–S2–C3	61,9(12) <sup>d</sup>	61,7(3) <sup>f</sup>	61,8	61,5	61,6	61,6

<sup>a</sup> Los parámetros están dados en Å y grados. Los valores de 3σ están indicados entre paréntesis. Los superíndices 1, 2, ..., 9 indican los grupos, en los cuales los parámetros fueron refinados con diferencias fijas.

<sup>c</sup> Se utilizó la base cc-pVTZ.

<sup>d</sup> Parámetros dependientes.

<sup>e</sup> Parámetros fijos.

<sup>f</sup> Valores promedio, los cuales son simétricamente equivalentes en la fase gaseosa.

**Tabla 4.** Parámetros estructurales experimentales y teóricos de CCl<sub>2</sub>FSCN<sup>a</sup>

Parámetros	<i>gauche</i>			<i>anti</i>		
	GED		XRD	GED		CCSD(T)
	<i>r<sub>e</sub></i>	<i>r<sub>g</sub></i>	<i>r<sub>α</sub></i>	<i>r<sub>e</sub></i>	<i>r<sub>g</sub></i>	<i>r<sub>e</sub></i>
C1–S2	1,815(13) <sup>1</sup>	1,828(13)	1,822(5)	1,833	1,825(13) <sup>1</sup>	1,839(13)
S2–C3	1,684(8) <sup>2</sup>	1,690(8)	1,698(6)	1,700	1,678(8) <sup>2</sup>	1,685(8)
C3–N4	1,160(5) <sup>3</sup>	1,165(5)	1,144(9)	1,164	1,161(5) <sup>3</sup>	1,165(5)
C1–F5	1,338(5) <sup>4</sup>	1,345(5)	1,341(6)	1,338	1,345(5) <sup>4</sup>	1,352(5)
C1–Cl6	1,754(4) <sup>5</sup>	1,761(4)	1,750(4)	1,762	1,754(4) <sup>5</sup>	1,762(4)
C1–Cl7	1,761(4) <sup>5</sup>	1,770(4)	1,754(4)	1,769	1,754(4) <sup>5</sup>	1,762(4)
C1–S2–C3	96,5(13) <sup>6</sup>		97,5(2)	97,6	97,0(13) <sup>6</sup>	98,1
S2–C3–N4	177,1 <sup>b</sup>		177,8(5)	177,1	177,1 <sup>b</sup>	177,1
S2–C1–F5	110,6(3) <sup>7</sup>		110,9(3)	110,4	103,3(3) <sup>7</sup>	103,2
S2–C1–Cl6	112,0(10) <sup>8</sup>		113,1(3)	112,9	111,4(10) <sup>8</sup>	112,3
S2–C1–Cl7	107,2(24) <sup>9</sup>		104,9(3)	104,6	111,4(10) <sup>8</sup>	112,3
F5–C1–Cl6	108,5(3) <sup>7</sup>		107,8(4)	108,4	109,3(3) <sup>7</sup>	109,1
F5–C1–Cl7	109,4(3) <sup>7</sup>		109,2(4)	109,3	109,3(3) <sup>7</sup>	109,1
Cl6–C1–Cl7	109,0(28) <sup>c</sup>		111,0(2)	111,2	111,7(20) <sup>c</sup>	110,5
F5–C1–S2–C3	57,3(41) <sup>10</sup>		61,5(4)	62,0	180,0 <sup>b</sup>	180,0
<i>x, d</i> %	79(11)		100	93	21(11)	7

<sup>a</sup> Los parámetros están dados en Å y grados. Los valores de 3σ están indicados entre paréntesis. Los superíndices 1, 2, ..., 9 indican los grupos, en los cuales los parámetros fueron refinados con diferencias fijas. El método CCSD(T) fue llevado a cabo con la base cc-pVTZ.

<sup>b</sup> Parámetros fijos.

<sup>c</sup> Parámetros dependientes.

Del análisis de los experimentos de DEG se desprende que en los casos del CH<sub>2</sub>ClSCN y de CCl<sub>2</sub>SCN, el confórmero *gauche* es el más abundante, el cual coexiste con el confórmero *anti* a la temperatura de los experimentos (336 K y 305 K, respectivamente). Para el CH<sub>2</sub>ClSCN la determinación del segundo confórmero a partir de los datos de DEG es directa debido a la presencia de una señal característica en la función de distribución radial ubicado a *r* = 5,1 Å (ver Figura 5). Esta señal es atribuida inequívocamente a la distancia N4–Cl5 del confórmero *anti* del CH<sub>2</sub>ClSCN, cuya población en la fase gaseosa fue estimada con un valor de 11(3) %. En el caso del CCl<sub>2</sub>FSCN la determinación de la composición conformacional a partir de la función de distribución radial es menos directa, ya que la señal correspondiente a la distancia N4–F5 del confórmero *anti* a *r* = 4,8 Å no es concluyente como en el caso anterior, debido no solo a su cercanía con la señal correspondiente a la distancia N4–Cl7 del confórmero *gauche*, sino también al elevado nivel de ruido (ver Figura 7). La relación entre

las poblaciones de los conformeros *gauche* y *anti* del CCl<sub>2</sub>FSCN, obtenida del refinamiento final, es de 79(11):21(11)%, respectivamente. Los resultados experimentales descritos anteriormente concuerdan en general con los valores teóricos obtenidos (Tablas 2–4).

Un análisis más profundo de las estructuras de CH<sub>2</sub>CISCN, CCl<sub>3</sub>SCN y CCl<sub>2</sub>FSCN revela que las longitudes de los enlaces C≡N son muy similares entre sí en fase gaseosa (Tabla 5); y que las mismas no son susceptibles a cambios conformacionales. Las diferencias entre las longitudes de los enlaces C–Cl en esta serie de compuestos no son significativas. La situación del enlace C1–S2 es más interesante: las longitudes del enlace C1–S2 más largas fueron observados en el caso del CCl<sub>3</sub>SCN ( $r_g = 1,839(2)$  Å) y del conformero *anti* del CCl<sub>2</sub>FSCN ( $r_g = 1,839(13)$  Å). Esto es explicable en términos de repulsión estérica entre los grupos CCl<sub>3</sub> ó CCl<sub>2</sub>F y SCN. Por otro lado, el enlace C1–S2 más corto fue observado en el caso del conformero *gauche* del CH<sub>2</sub>CISCN ( $r_g = 1,818(2)$  Å). En esta molécula, esta distancia de enlace está más relacionada con la orientación de los enlaces C–Cl que con el volumen del grupo CH<sub>2</sub>Cl, ya que en el conformero *anti* se detectó una distancia de enlace C1–S2 de ( $r_g = 1,835(2)$  Å). En todos los casos, el enlace C1–S2 se alarga cuando los enlaces C–Cl (CH<sub>2</sub>CISCN y CCl<sub>3</sub>SCN) están orientados en *anti* con respecto al enlace S2–C3.

**Tabla 5.** Comparación de parámetros geométricos de los distintos compuestos X-SCN en fase gaseosa<sup>a</sup>

	C≡N	C1–S2	S2–C3	C–Cl	C–S–C
CH <sub>2</sub> Cl–SCN, <i>gauche</i>	1,163(3)	1,818(2)	1,698(4)	1,777(2)	99,8(15)
CH <sub>2</sub> Cl–SCN, <i>anti</i>	1,164(3)	1,835(2)	1,698(4)	1,773(2)	96,5(35)
CCl <sub>3</sub> –SCN	1,163(9)	1,839(2)	1,697(13)	1,768(2) <sup>b</sup>	99,9(17)
CCl <sub>2</sub> F–SCN, <i>gauche</i>	1,165(5)	1,828(13)	1,690(8)	1,766(4) <sup>b</sup>	96,5(13)
CCl <sub>2</sub> F–SCN, <i>anti</i>	1,165(5)	1,839(13)	1,685(8)	1,762(4)	97,0(13)

<sup>a</sup> Los parámetros geométricos  $r_g$  y  $\angle_e$  están dados en Å y en grados. Los errores estimados corresponden a tres veces la desviación estándar.

<sup>b</sup> Valores promedio.

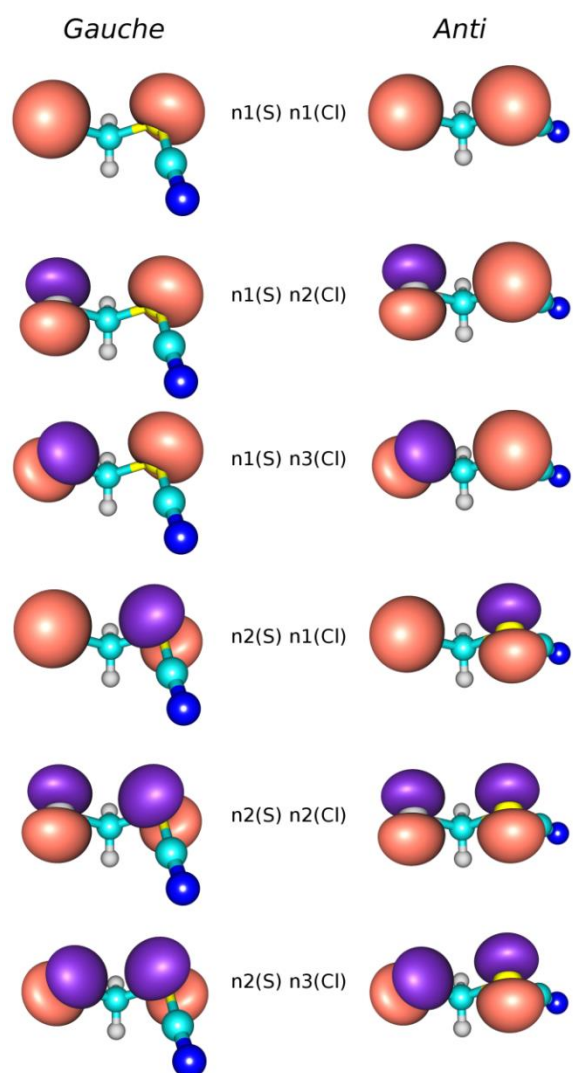
En el CCl<sub>2</sub>FSCN el átomo de F juega el mismo papel que el átomo de Cl en el CH<sub>2</sub>CISCN. El enlace C1–S2 es más largo cuando el enlace C1–F5 adopta una posición *anti* con respecto al grupo tiocianato. Estos resultados son reproducidos cualitativamente por los cálculos computacionales.

Para estudiar la dependencia de la longitud del enlace C1–S2 con la conformación, se llevaron a cabo cálculos de tipo NBO utilizando la aproximación B3LYP/cc-pVTZ para la especie CH<sub>2</sub>CISN.

Los cálculos evidenciaron una interacción de tipo dador/aceptor de electrones desde uno de los pares libres de electrones localizados en el átomo de cloro hacia el orbital molecular antienlazante asociado al enlace C1–S2 ( $n(\text{Cl}) \rightarrow \sigma^*(\text{C1–S2})$ ). Siendo las correspondientes energías de estabilización  $\Delta E^2$  de 8,0 y 6,3 kcal mol<sup>-1</sup> para los conformeros *gauche* y *anti*, respectivamente. Este tipo de interacción tiende a aumentar la ocupación electrónica en los orbitales  $\sigma^*(\text{C1–S2})$  correspondientes. En el caso del conformero *gauche* la ocupación electrónica de dicho orbital (0,05 *e*) es apenas mayor que en el caso del conformero *anti* (0,04 *e*). Sin embargo, este hecho no logra explicar el acortamiento del enlace C1–S2 observado para el conformero *gauche*. El aumento de ocupación electrónica descrito para el orbital  $\sigma^*(\text{C1–S2})$  debería llevar al debilitamiento del enlace C1–S2 y, como consecuencia, a

su elongación. Esto se contradice con los valores de longitudes de enlace obtenidos experimentalmente. Por otro lado, la repulsión entre pares electrónicos libres de los átomos de cloro y azufre logran explicar las relaciones geométricas encontradas.

La Figura 8 muestra diferentes posiciones relativas de pares libres de electrones localizados en los átomos de cloro y azufre para el  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ . Claramente, la forma *anti* presenta las mayores orientaciones repulsivas entre los pares libres en los casos  $n1(\text{S}) \leftrightarrow n1(\text{Cl})$  y  $n2(\text{S}) \leftrightarrow n2(\text{Cl})$ . Consecuentemente, la longitud del enlace  $\text{C1-S2}$  aumenta para compensar esta repulsión. Este modelo simple también explica la mayor estabilidad del conformero *gauche* sobre el *anti*.



**Figura 8.** Comparación de posiciones de diferentes combinaciones de pares libres de electrones de los átomos de S y Cl en  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ .

## 6.5 Estructura cristalina

Las estructuras cristalinas de los tiocianatos de clorometilo, triclorometilo y diclorofluorometilo fueron reportadas previamente en una tesis doctoral.<sup>5</sup> Los cristales del  $\text{CH}_2\text{CISCN}$  y del  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$  presentan únicamente conformaciones de tipo *gauche* equivalentes a las halladas en la fase gaseosa, mientras que los cristales del  $\text{CCl}_3\text{SCN}$  albergan una estructura molecular alternada equivalente a la determinada por medio de los experimentos de DEG.

A continuación se presenta el estudio de las interacciones intermoleculares de tipo halógeno y calcógeno halladas en las estructuras cristalinas de los tres tiocianatos de halometilo.

### 6.5.1 Interacciones intermoleculares de tipo halógeno y calcógeno

Con el propósito de confirmar la naturaleza de las interacciones intermoleculares de tipo halógeno y calcógeno se realizaron cálculos computacionales de tipo NBO con la aproximación B3LYP/6-311+G(D). La energía de estabilización de segundo orden ( $\Delta E^2$ ) asociada a la transferencia de carga entre orbitales aceptores y dadores de electrones fue calculada para un sistema en el cual una molécula está rodeada por sus vecinos más cercanos en total acuerdo con la estructura cristalina hallada para cada especie.

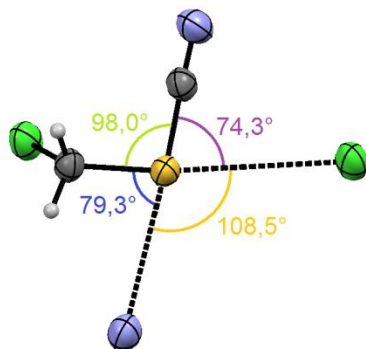
### 6.5.2 $\text{CH}_2\text{CISCN}$

Entre los contactos del  $\text{CH}_2\text{CISCN}$  no covalentes con mayor penetración (disminución de la distancia interatómica con respecto a la suma de los radios de van der Waals de los átomos intervinientes) están el puente de hidrógeno ( $\text{N}\cdots\text{H}$ ) y el enlace ( $\text{N}\cdots\text{S}$ ).<sup>5</sup> Este último presenta un ángulo  $\text{N}\cdots\text{S}-\text{C}$  de  $175,1(1)^\circ$  muy cercano al valor de  $180^\circ$  característico de las interacciones calcógeno, las cuales involucran el llamado agujero-sigma en la dirección del enlace  $\text{S}-\text{C}$ .<sup>6</sup>

Las interacciones  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  y  $\text{S}\cdots\text{Cl}$  presentan distancias interatómicas de  $3,50(1) \text{ \AA}$  y  $3,46(1) \text{ \AA}$ , respectivamente, cuyos ángulos de enlace son de  $128,8(1)^\circ$  ( $\text{Cl}\cdots\text{Cl}-\text{C}$ ) y  $172,2(1)^\circ$  ( $\text{Cl}\cdots\text{S}-\text{C}$ ). La primera interacción presenta un ángulo muy lejano al valor de  $180^\circ$  esperable para un contacto de tipo halógeno, sin embargo, el contacto  $\text{Cl}\cdots\text{S}-\text{C}$  presenta una geometría típica de los enlaces calcógenos: contando con un centro nucleofílico ( $\text{Cl}$ ) ubicado a un ángulo cercano de  $180^\circ$  al centro electrofílico (o agujero-sigma) formado por el enlace  $\text{S}-\text{C}$ .<sup>7,8</sup>

La Tabla 6 presenta las interacciones intermoleculares de tipo halógeno y calcógeno presentes en el  $\text{CH}_2\text{CISCN}$ .

El átomo de azufre de esta molécula está involucrado en dos interacciones de tipo calcógeno, lo que resulta en una coordinación de tipo cuadrado-plana a su alrededor (Figura 9). En 1970 Konnert y Britton<sup>9</sup> estudiaron la relación entre la formación de contactos intermoleculares y la geometría de coordinación para distintos tiocianatos, como  $(\text{CH}_2\text{SCN})_2$ ,  $\text{S}(\text{CN})_2$ , y  $(\text{CH}_3)_2\text{SC}(\text{CN})_2$ . Con algunas excepciones, la coordinación cuadrado-plana parecería ser la estructura general adoptada por los átomos de azufre en los tiocianatos sólidos.



**Figura 9.** Coordinación del átomo de azufre en el CH<sub>2</sub>ClSCN.

**Tabla 6.** Átomos involucrados en las interacciones intermoleculares presentes en la estructura cristalina del CH<sub>2</sub>ClFSCN (la dirección de la flecha está definida por el carácter dador/aceptor de los orbitales involucrados), orbitales dadores y aceptores de electrones, las correspondientes energías de estabilización de segundo orden ( $\Delta E^2$ ), en Kcal mol<sup>-1</sup>, parámetros geométricos de las interacciones y carácter de las mismas

Átomos involucrados		Distancia – $r_{vdW}$ (Å)	Ángulo de contacto (°)	Orbital dador	Orbital aceptor	$\Delta E^2$	Carácter de la interacción	
N <sup>4</sup>	→	S	0,23	175,1(1)	n1 (N)	$\sigma^*(S-C)$	0,85	Calcógeno
Cl	→	S <sup>2</sup>	0,04	172,2(1)	n3 (Cl)	$\sigma^*(S-C)$	0,62	Calcógeno

<sup>1</sup>1-x,1-y,2-z; <sup>2</sup>3/2-x, -1/2+y, 3/2-z; <sup>3</sup>1+x, y, z; <sup>4</sup>x-1/2, -1/2-y, 1/2+z;

n: par libre de electrones

### 6.5.3 CCl<sub>3</sub>SCN

En total, cinco contactos no covalentes con distancias interatómicas menores a la suma de los radios de van der Waals intervinientes fueron detectadas en la estructura cristalina del CCl<sub>3</sub>SCN.<sup>5</sup> Tres de estas interacciones corresponden a enlaces de tipo halógeno, ver Tabla 7.

La menor distancia interatómica corresponde a un contacto intermolecular que involucra al átomo de cloro en anti con respecto al grupo tiocianato y a un átomo de nitrógeno de una molécula adyacente. El ángulo C-Cl...N (171,9°) está en acuerdo con la direccionalidad reportada para los enlaces halógeno,<sup>6</sup> en donde el átomo halógeno (Cl en este caso) actúa como aceptor de electrones a lo largo del enlace Cl-C.

La interacción Cl...S presenta las características de un enlace halógeno: el enlace C-Cl presenta el agujero-sigma electropositivo en la dirección del mismo, dirigido hacia el átomo de azufre nucleofílico. Es interesante notar que en el caso del CH<sub>2</sub>ClSCN, la interacción intermolecular entre los átomos de Cl y S no es de tipo halógeno sino calcógeno. En el CCl<sub>3</sub>SCN los tres átomos de cloro compiten por la densidad electrónica, mientras que en el CH<sub>2</sub>ClSCN es esperable que al haber un único átomo de Cl en la molécula, este tenga mayor electronegatividad que los cloros del CCl<sub>3</sub>SCN. Esto desfavorece al Cl del CH<sub>2</sub>ClSCN como aceptor de electrones, así, la interacción de tipo calcógeno es favorecida.

El átomo de azufre del CCl<sub>3</sub>SCN está involucrado en dos interacciones intermoleculares, como se describió, éste participa en un contacto no-enlazante de tipo halógeno como átomo dador de electrones, y simultáneamente, tiene un papel participativo en el agujero-sigma involucrado en el enlace calcógeno N...S-C, con un ángulo de contacto de 158,9°. De

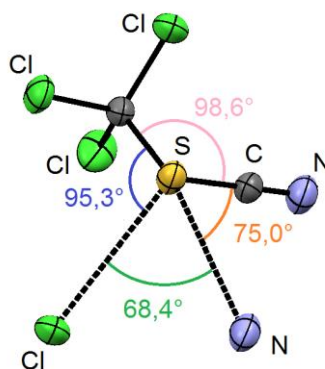
esta forma, el  $\text{CCl}_3\text{SCN}$  presenta una estructura piramidal de base cuadrada alrededor del átomo de azufre (Figura 10), muy similar a la descrita para el  $\text{CH}_2\text{CISCN}$ .

**Tabla 7.** Átomos involucrados en las interacciones intermoleculares presentes en la estructura cristalina del  $\text{CCl}_3\text{SCN}$  (la dirección de la flecha está definida por el carácter dador/aceptor de los orbitales involucrados), orbitales dadores y aceptores de electrones, las correspondientes energías de estabilización de segundo orden ( $\Delta E^2$ ), en  $\text{Kcal mol}^{-1}$ , parámetros geométricos de las interacciones y carácter de las mismas

Átomos involucrados	Distancia – $r_{\text{vdW}}$ (Å)	Ángulo de contacto (°)	Orbital dador	Orbital aceptor	$\Delta E^2$	Carácter de la interacción
$\text{N}^1 \rightarrow \text{Cl}^2$	0,21	171,9	$n1(\text{N})$	$\sigma^*(\text{Cl}-\text{C})$	0,87	Halógeno
$\text{S}^1 \rightarrow \text{Cl}^4$	0,01	159,7	$n2(\text{S})$	$\sigma^*(\text{Cl}-\text{C})$	0,82	Halógeno
$\text{N}^1 \rightarrow \text{S}^3$	0,14	158,9	$n1(\text{N})$	$\sigma^*(\text{S}-\text{C})$	0,62	Calcógeno
$\text{N}^1 \rightarrow \text{Cl}^3$	0,06	152,0	$n1(\text{N})$	$\sigma^*(\text{Cl}-\text{C})$	0,15	Halógeno

<sup>1</sup>  $x, y, z$ ; <sup>2</sup>  $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$ ; <sup>3</sup>  $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; <sup>4</sup>  $x, 1+y, z$

n: par libre de electrones



**Figura 10.** Coordinación del átomo de azufre en el  $\text{CCl}_3\text{SCN}$ .

#### 6.5.4 $\text{CCl}_2\text{FSCN}$

Dos interacciones intermoleculares,  $\text{N}\cdots\text{S}$  y  $\text{N}\cdots\text{Cl}$ , determinan el arreglo cristalino del  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$  (Ver Tabla 8).<sup>5</sup>

Las mismas, presentan distancias de interacción ( $\text{N}\cdots\text{S}$ : 3,19 Å y  $\text{N}\cdots\text{Cl}$ : 3,25 Å) apenas menores que la suma de los radios de van der Waals de los átomos intervinientes ( $\text{N}\cdots\text{S}$ : 3,35 Å y  $\text{N}\cdots\text{Cl}$ : 3,30 Å).

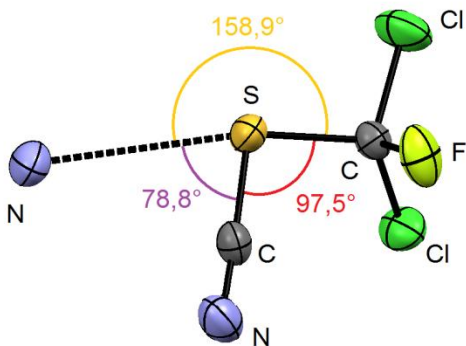
El refinamiento de DRX del  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$  muestra una coordinación con forma de “T” al rededor del átomo de azufre (Figura 11), una coordinación similar a la reportada para el  $\text{CH}_2(\text{SCN})_2$ .<sup>9</sup>

**Tabla 8.** Átomos involucrados en las interacciones intermoleculares presentes en la estructura cristalina del CCl<sub>2</sub>FSCN (la dirección de la flecha está definida por el carácter dador/aceptor de los orbitales involucrados), orbitales dadores y aceptores de electrones, las correspondientes energías de estabilización de segundo orden ( $\Delta E^2$ ), en Kcal mol<sup>-1</sup>, parámetros geométricos de las interacciones y carácter de las mismas

Átomos involucrados			Distancia – $r_{vdW}$ (Å)	Ángulo de enlace (°)	Orbital dador	Orbital aceptor	$\Delta E^2$	Carácter de la interacción
N	→	S	0,16	159,0	n1 (N)	$\sigma^*(S-C)$	0,40	Calcógeno
N	→	Cl	0,05	167,5	n1 (N)	$\sigma^*(Cl-C)$	0,40	Halógeno

<sup>1</sup> x, y, z; <sup>2</sup> 1/2+x, 1/2-y, 1-z; <sup>3</sup> 3/2-x, 1-y, 1/2+z

n: par libre de electrones



**Figura 11.** Coordinación del átomo de azufre en el CCl<sub>2</sub>FSCN.

### 6.5.5 Comparación de las interacciones intermoleculares halógeno y calcógeno

La Tabla 9 compara las interacciones de tipo S···N, S···Cl y N···Cl halladas en los tres tiocianatos de halometilo estudiados en este trabajo. Como puede verse, las interacciones calcógeno del tipo S···N se encuentran presentes en los tres tiocianatos estudiados.

Por otra parte, la interacción intermolecular que involucra átomos de cloro y azufre (S···Cl) no presenta la misma naturaleza (calcógeno o halógeno) ni está presente en los tres sistemas. De esta forma este contacto presenta características de interacción calcógeno en el estudio del sistema cristalino del CH<sub>2</sub>ClSCN, características de contacto halógeno en los cristales de CCl<sub>3</sub>SCN y mientras que no se manifiesta en el sólido del CCl<sub>2</sub>FSCN.

Finalmente la interacción intermolecular N···Cl, de carácter halógeno, está presente en las estructuras cristalinas del CCl<sub>3</sub>SCN y del CCl<sub>2</sub>FSCN.

**Tabla 9.** Comparación entre las interacciones intermoleculares de tipo halógeno o calcógeno presentes en CH<sub>2</sub>ClSCN, CCl<sub>3</sub>SCN y CCl<sub>2</sub>FSCN

CH <sub>2</sub> ClSCN	CCl <sub>3</sub> SCN	CCl <sub>2</sub> FSCN
N···S (Calcógeno)	N···S (Calcógeno)	N···S (Calcógeno)
Cl···S (Calcógeno)	S···Cl (Halógeno)	-
-	N···Cl (Halógeno)	N···Cl (Halógeno)

La naturaleza  $\sigma^*(X-C)$ , X = S, Cl del orbital aceptor de electrones en las distintas interacciones intermoleculares de tipo halógeno y calcógeno (Tablas 6-8) evidencia el típico agujero- $\sigma^6$ . Estos resultados están en total acuerdo con los ángulos experimentales descritos anteriormente. Como se desprende de las Tablas 6-8, la energía de estabilización



de segundo orden calculada  $\Delta E^2$  y la correspondiente penetración para cada interacción no están 100% correlacionados, lo que denota que no es suficiente considerar solamente la transferencia de carga para estudiar las interacciones de tipo halógeno y calcógeno. Otros efectos como contribuciones de dispersión, efectos electrostáticos y polarización deben ser tenidos en cuenta.<sup>6</sup>



## 6.6 Conclusiones

El estudio de las estructuras de tres tiocianatos de halometilo ( $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ ,  $\text{CCl}_3\text{SCN}$  y  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$ ) en fase gaseosa realizado mediante la técnica de DEG evidencia la coexistencia de dos conformeros, *gauche* y *anti* para las especies  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$  y  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$  y una estructura alternada en la especie  $\text{CCl}_3\text{SCN}$ .

Un estudio previamente reportado de las estructuras de estas especies en fase cristalina reveló que la estructura del  $\text{CCl}_3\text{SCN}$  hallada en fase cristalina coincide con la geometría alternada determinada mediante la técnica de DEG, mientras que sólo los conformeros *gauche* del  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$  y  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$  existen en esta fase.<sup>5</sup>

Más allá de las diferencias en la cantidad de conformeros detectados en ambas fases sobresalen algunas diferencias notables. En los tres tiocianatos, la longitud de los enlaces  $\text{C}\equiv\text{N}$  detectados en la fase cristalina ( $r_\alpha = 1,145(5)$  ( $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ ),  $1,144(6)$  ( $\text{CCl}_3\text{SCN}$ ) y  $1,144(9)$  Å ( $\text{CCl}_2\text{FSCN}$ )) es menor que la detectada en fase gaseosa ( $r_e = 1,160(5)$  ( $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ ),  $1,158(9)$  ( $\text{CCl}_3\text{SCN}$ ) y  $1,160(5)$  Å ( $\text{CCl}_2\text{FSCN}$ )). Sin embargo, los parámetros comparados:  $r_\alpha$  (distancia entre las posiciones vibracionales promediados de los átomos, o mejor: centro de densidad de electrones) obtenidos de los datos de DRX, con  $r_e$  (distancia del mínimo de energía potencial) obtenidos mediante DEG son diferentes por naturaleza. Esta supuesta diferencia sólido / gas encuentra su explicación en la alta anisotropía de la densidad de electrones de valencia del enlace terminal triple entre C y N y la consecuente incapacidad del método de difracción de rayos X basado en la determinación de la densidad electrónica para determinar la posición nuclear del nitrógeno.

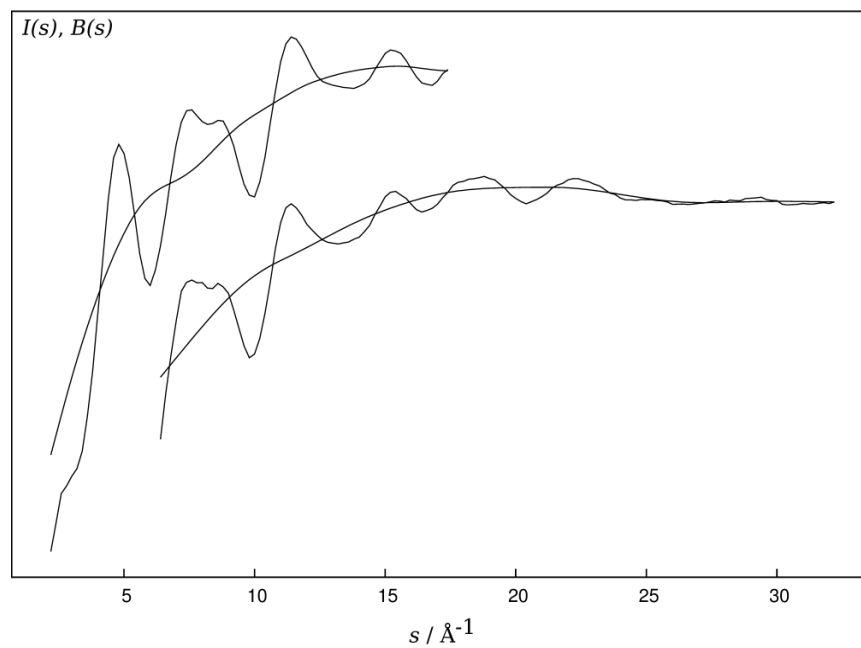
Las distancias de enlace C–S son similares en las fases sólida y gaseosa. Este hecho es más evidente para el  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$  que para el  $\text{CCl}_3\text{SCN}$  y  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$  debido a errores experimentales. Los enlaces C–Cl y C–F también son semejantes en ambas fases. Lo mismo ocurre para los ángulos de enlace, con algunas excepciones, las cuales pueden ser atribuidas a los efectos del empaquetamiento en la fase sólida.

La forma *anti* en  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$  y  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$  presenta mayores distancias de enlace C1–S2 que la forma *gauche* en ambos casos. Esto ha sido explicado en términos de interacciones repulsivas entre pares libres de electrones, lo que también explica la mayor estabilidad del conformero *gauche* sobre el *anti*.

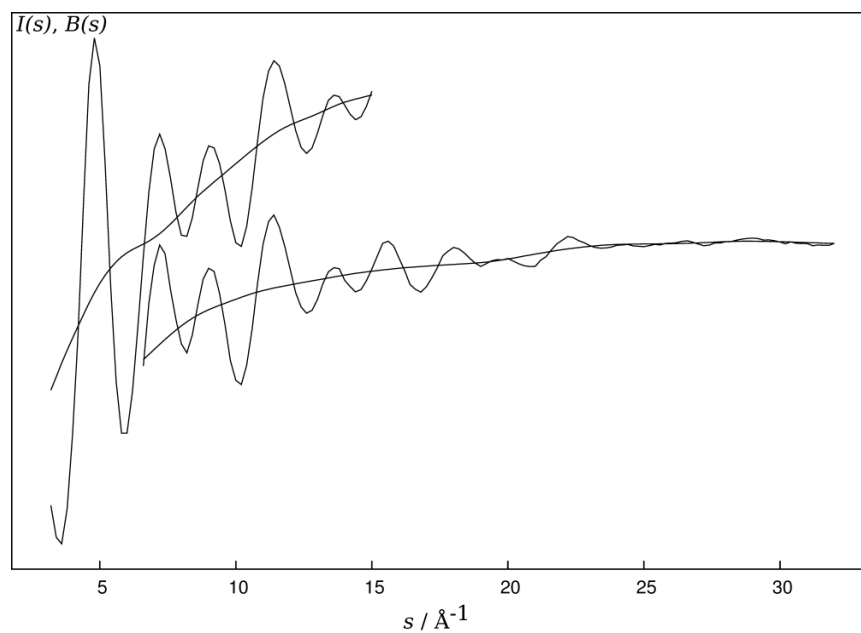
En las estructuras cristalinas se detectaron diferentes interacciones intermoleculares, en particular, en este trabajo se estudiaron las interacciones de tipo halógeno y calcógeno a partir de parámetros geométricos y cálculos computacionales.



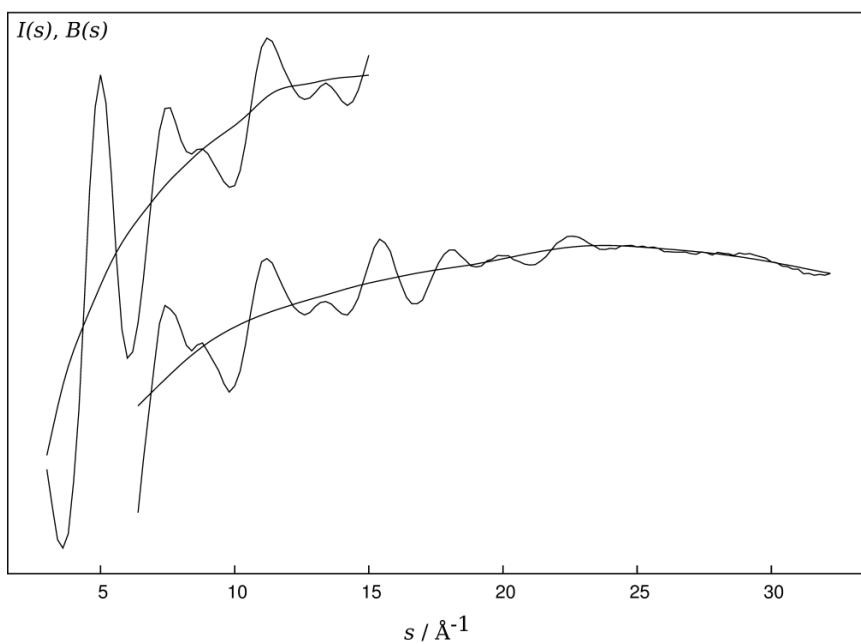
## 6.7 Información suplementaria



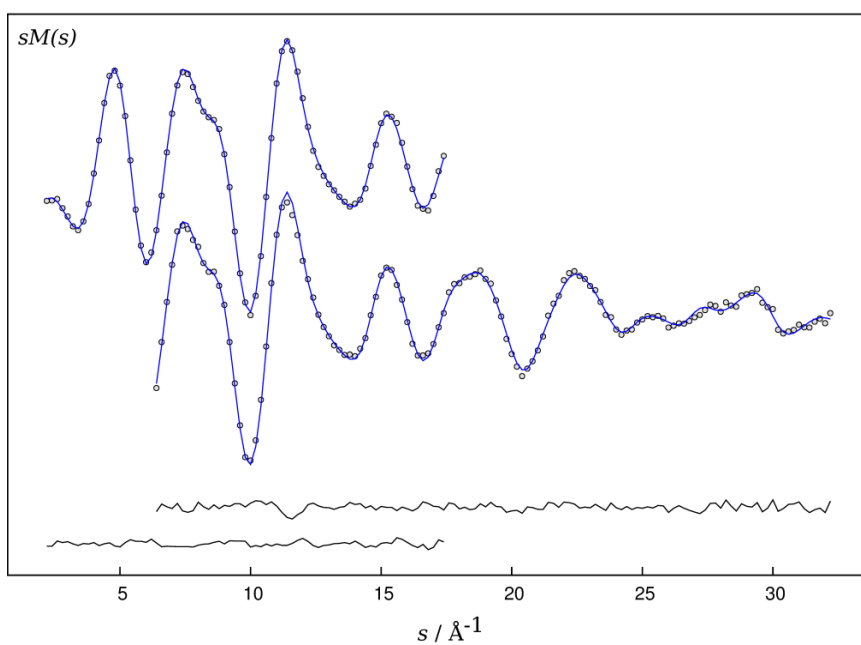
**Figura S1.** Curvas de intensidad total y líneas de base del  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$  para distancias aguja-plato cortas y largas.



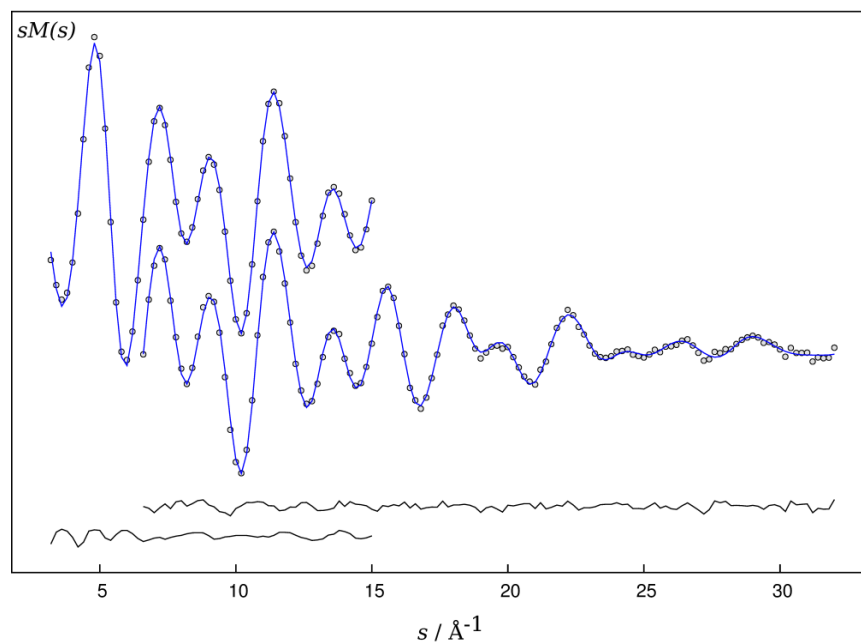
**Figura S2.** Curvas de intensidad total y líneas de base del  $\text{CCl}_3\text{SCN}$  para distancias aguja-plato cortas y largas.



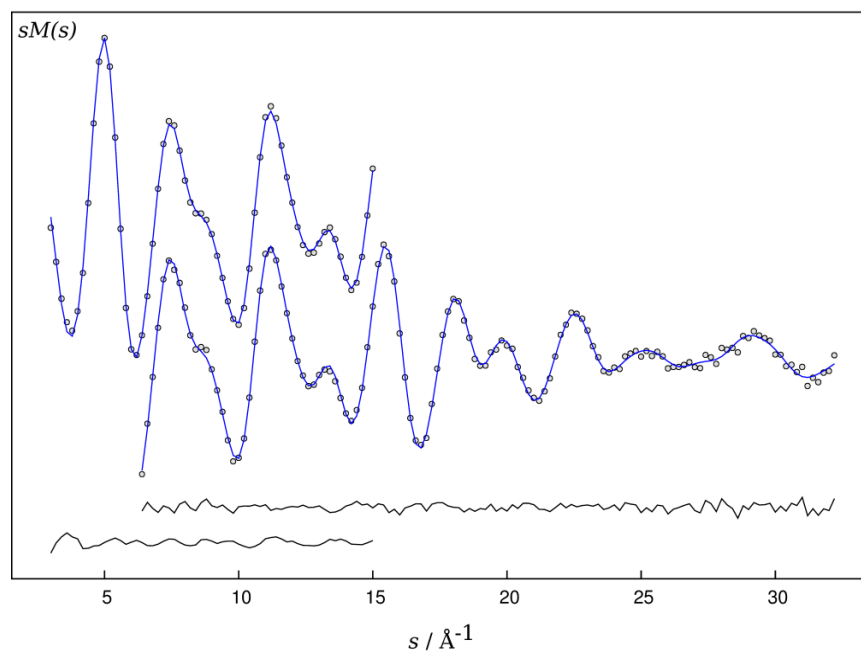
**Figura S3.** Curvas de intensidad total y líneas de base del  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$  para distancias aguja-plato cortas y largas.



**Figura S4.** Curvas de intensidad molecular del  $\text{CH}_2\text{CISCN}$  experimental (puntos) y modeladas (líneas) para distancias aguja-plato cortas y largas. Abajo se muestran las curvas diferencia.



**Figura S5.** Curvas de intensidad molecular del  $\text{CCl}_3\text{SCN}$  experimental (puntos) y modeladas (líneas) para distancias aguja-plato cortas y largas. Abajo se muestran las curvas diferencia.



**Figura S6.** Curvas de intensidad molecular del  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$  experimental (puntos) y modeladas (líneas) para distancias aguja-plato cortas y largas. Abajo se muestran las curvas diferencia.

**Tabla S1.** Diseño experimental de DEG

Parámetros	CCl <sub>3</sub> SCN		CH <sub>2</sub> CISCN		CCl <sub>2</sub> FSCN	
Disposición de la cámara	Corta	Larga	Corta	Larga	Corta	Larga
Distancia aguja-plato, mm	250,0	500,0	250,0	500,0	250,0	500,0
Voltaje de aceleración, kV	60	60	60	60	60	60
Corriente de electrones, <sup>a</sup> μA	0,20	0,17	0,16	0,07	0,17	0,12
Longitud de onda del haz de electrones, <sup>ab</sup> Å	0,048544	0,048451	0,048478	0,048423	0,048545	0,048459
Temperatura de la aguja, <sup>a</sup> K	318	316	338	336	315	300
Presión en la cámara, <sup>ac</sup> mbar	1,6×10 <sup>-5</sup>	1,2×10 <sup>-5</sup>	3,7×10 <sup>-6</sup>	1,9×10 <sup>-5</sup>	1,5×10 <sup>-5</sup>	2,1×10 <sup>-5</sup>
Presión de vapor residual, <sup>a</sup> mbar	3,8×10 <sup>-6</sup>	2,3×10 <sup>-6</sup>	2,0×10 <sup>-7</sup>	6,6×10 <sup>-7</sup>	6,5×10 <sup>-6</sup>	6,0×10 <sup>-6</sup>
Tiempo de exposición, <sup>a</sup> s	20	20	38	24	20	17
Rango s, Å <sup>-1</sup>	6,6 – 32,0	3,2 – 15,0	6,4 – 32,2	2,2 – 17,4	6,4 – 32,2	3,0 – 15,0
Números de puntos de inflexión <sup>d</sup>	7	6	5	3	5	5

<sup>a</sup> Valores promedio.

<sup>b</sup> Determinado de las medidas de los patrones de difracción de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> realizadas en el mismo experimento.

<sup>c</sup> Durante la medida.

<sup>d</sup> Número de puntos de inflexión en las líneas de base (Figura S3).

**Tabla S2.** Distancias interatómicas (*r<sub>a</sub>*), amplitudes medias cuadradas (*I*) y correcciones vibracionales (*corr*) para la geometría de equilibrio en el modelo optimizado de DEG del cónfórmero *gauche* del CH<sub>2</sub>CISCN<sup>a</sup>

At 1	At 2	<i>r<sub>a</sub></i>	<i>I<sub>exp</sub></i>	<i>corr</i>	Grupo
C1	H6	1,096296	0,067979	-0,015600	1
C1	H7	1,098385	0,068159	-0,015700	1
C3	N4	1,162652	0,030532	-0,003900	1
S2	C3	1,697356	0,040859	-0,006000	1
C1	Cl5	1,775171	0,048672	-0,008800	1
C1	S2	1,817056	0,050378	-0,012400	1
H6	H7	1,855168	0,109916	-0,019300	1
S2	H7	2,337487	0,118951	-0,018300	2
Cl5	H6	2,344189	0,111619	-0,014500	2
Cl5	H7	2,345230	0,112136	-0,012100	2
S2	H6	2,395715	0,113272	-0,016800	2
C1	C3	2,694463	0,087779	-0,019100	3
C3	H6	2,731040	0,200981	-0,002500	3
S2	N4	2,849254	0,046816	0,000500	3
S2	Cl5	2,998341	0,073581	-0,011700	3
C3	Cl5	3,442991	0,185908	-0,045700	4
N4	H6	3,480808	0,246658	0,001600	4
C3	H7	3,595665	0,095738	-0,004800	4
C1	N4	3,672924	0,125240	-0,031300	4
N4	Cl5	4,203304	0,228758	-0,099500	5
N4	H7	4,634751	0,105863	-0,000300	5

<sup>a</sup> Todos los valores están en Å; las correcciones fueron calculadas utilizando el programa SHRINK. Las amplitudes fueron refinadas en grupos multiplicando los factores de escala (uno por grupo), los cuales fueron tratados como parámetros independientes.



**Tabla S3.** Distancias interatómicas ( $r_a$ ), amplitudes medias cuadradas ( $I$ ) y correcciones vibracionales (corr) para la geometría de equilibrio en el modelo optimizado de DEG del confórmero *anti* de CH<sub>2</sub>ClSCN<sup>a</sup>

At 1	At 2	$r_a$	$I_{exp}$	corr	Grupo
C1	H6	1,096262	0,068069	-0,015600	1
C1	H7	1,096262	0,068069	-0,015600	1
C3	N4	1,163274	0,030532	-0,003900	1
S2	C3	1,697267	0,040949	-0,005500	1
C1	Cl5	1,771962	0,046696	-0,010300	1
C1	S2	1,833463	0,050378	-0,012400	1
H6	H7	1,949208	0,108749	-0,018600	1
Cl5	H6	2,345493	0,111929	-0,012700	2
Cl5	H7	2,345493	0,111929	-0,012700	2
S2	H6	2,411968	0,114304	-0,015300	2
S2	H7	2,411968	0,114304	-0,015300	2
S2	Cl5	2,592109	0,090762	-0,026600	2
C1	C3	2,646957	0,101397	-0,024900	2
S2	N4	2,849128	0,046624	0,002000	3
C3	H6	2,899589	0,261707	-0,020600	3
C3	H7	2,899589	0,261707	-0,020600	3
C1	N4	3,688437	0,154078	-0,132400	4
N4	H6	3,807180	0,327437	-0,150800	4
N4	H7	3,807180	0,327437	-0,150800	4
C3	Cl5	3,992775	0,075793	0,017000	4
N4	Cl5	5,136801	0,034062	-0,046100	5

<sup>a</sup> Todos los valores están en Å; las correcciones fueron calculadas utilizando el programa SHRINK a partir de las frecuencias armónicas (B3LYP/6-31G(D)) y de los campos de fuerza cúbicos. Para las definiciones de los grupos y más información ver Tabla S2.

**Tabla S4.** Distancias interatómicas ( $r_a$ ), amplitudes medias cuadradas ( $I$ ) y correcciones vibracionales (corr) para la geometría de equilibrio en el modelo optimizado de DEG CCl<sub>3</sub>SCN<sup>a</sup>

At 1	At 2	$r_a$	$I_{exp}$	corr	Grupo
C3	N4	1,162231	0,032918	-0,003900	1
S2	C3	1,696040	0,043858	-0,005300	1
C1	Cl6	1,763799	0,053346	-0,006700	1
C1	Cl7	1,763799	0,053346	-0,006700	1
C1	Cl5	1,772559	0,053443	-0,007600	1
C1	S2	1,837537	0,056831	-0,011800	1
C1	C3	2,715080	0,085392	-0,022600	1
S2	Cl5	2,792189	0,077356	-0,012900	1
S2	N4	2,847203	0,047150	0,001000	1
Cl6	Cl7	2,878123	0,066803	-0,009900	1
Cl5	Cl6	2,904157	0,068159	-0,008700	1
Cl5	Cl7	2,904157	0,068159	-0,008700	1
S2	Cl6	2,990599	0,070483	-0,014500	1
S2	Cl7	2,990599	0,070483	-0,014500	1
C3	Cl6	3,283991	0,177465	-0,026600	1

C3	Cl7	3,283991	0,177465	-0,026600	1
C1	N4	3,697218	0,139997	-0,031700	1
N4	Cl7	3,965544	0,265577	-0,040100	2
N4	Cl6	3,965644	0,265577	-0,040100	2
C3	Cl5	4,206716	0,080793	-0,010700	3
N4	Cl5	5,289832	0,103915	-0,009600	4

<sup>a</sup> Todos los valores están en Å; las correcciones fueron calculadas utilizando el programa SHRINK a partir de las frecuencias armónicas (B3LYP/6-31G(D)) y de los campos de fuerza cúbicos. Las amplitudes fueron refinadas en grupos multiplicando los factores de escala (uno por grupo), los cuales fueron tratados como parámetros independientes.

**Tabla S5.** Distancias interatómicas ( $r_a$ ), amplitudes medias cuadradas ( $I$ ) y correcciones vibracionales (corr) para la geometría de equilibrio en el modelo optimizado de DEG del confórmero *gauche* del  $\text{CCl}_2\text{FSCN}^a$

At 1	At 2	$r_a$	$I_{\text{exp}}$	corr	Grupo
C3	N4	1,164384	0,030140	-0,003900	1
C1	F5	1,343738	0,040246	-0,005700	1
S2	C3	1,689025	0,040068	-0,005500	1
C1	Cl6	1,759825	0,047692	-0,006200	1
C1	Cl7	1,769011	0,047781	-0,007600	1
C1	S2	1,826403	0,050617	-0,011400	1
F5	Cl6	2,530459	0,073691	-0,008900	2
F5	Cl7	2,548783	0,075679	-0,007000	2
S2	F5	2,619884	0,078837	-0,013400	2
C1	C3	2,636470	0,104688	-0,024700	2
S2	N4	2,842235	0,057623	0,000900	3
Cl6	Cl7	2,871661	0,083167	-0,009300	3
S2	Cl7	2,890285	0,095523	-0,012300	3
C3	F5	2,899191	0,227639	-0,029700	3
S2	Cl6	2,973427	0,086018	-0,014200	3
C3	Cl6	3,212828	0,124015	-0,026800	4
C1	N4	3,612408	0,100690	-0,040500	4
N4	F5	3,643294	0,195752	-0,066000	4
N4	Cl6	3,865848	0,253327	-0,030900	5
C3	Cl7	4,207948	0,067649	-0,009400	5
N4	Cl7	5,268758	0,109251	-0,014400	6

<sup>a</sup> Todos los valores están en Å; las correcciones fueron calculadas utilizando el programa SHRINK a partir de las frecuencias armónicas (B3LYP/6-31G(D)) y de los campos de fuerza cúbicos. Las amplitudes fueron refinadas en grupos multiplicando los factores de escala (uno por grupo), los cuales fueron tratados como parámetros independientes.

**Tabla S6.** Distancias interatómicas ( $r_a$ ), amplitudes medias cuadradas ( $I$ ) y correcciones vibracionales (corr) para la geometría de equilibrio en el modelo optimizado de DEG del confórmero *anti* del  $\text{CCl}_2\text{FSCN}^a$

At 1	At 2	$r_a$	$I_{\text{exp}}$	corr	Grupo
C3	N4	1,164419	0,030140	-0,003900	1
C1	F5	1,351194	0,040600	-0,006100	1
S2	C3	1,683783	0,039714	-0,005300	1
C1	Cl6	1,760264	0,047781	-0,006600	1
C1	Cl7	1,760264	0,047781	-0,006600	1

C1	S2	1,837133	0,051061	-0,011800	1
S2	F5	2,516252	0,086206	-0,011400	2
F5	Cl6	2,545419	0,075211	-0,007200	2
F5	Cl7	2,545419	0,075211	-0,007200	2
C1	C3	2,648433	0,103752	-0,023200	2
S2	N4	2,837315	0,057504	0,000800	3
Cl6	Cl7	2,912924	0,081741	-0,010300	3
S2	Cl6	2,972313	0,086612	-0,014800	3
S2	Cl7	2,972313	0,086612	-0,014800	3
C3	Cl6	3,201670	0,243441	-0,027100	3
C3	Cl7	3,201670	0,243441	-0,027100	3
C1	N4	3,615945	0,101910	-0,030400	4
C3	F5	3,792510	0,051938	-0,008100	4
N4	Cl6	3,856527	0,217653	-0,037000	4
N4	Cl7	3,856527	0,217653	-0,037000	4
N4	F5	4,844397	0,107710	-0,006800	6

<sup>a</sup> Todos los valores están en Å; las correcciones fueron calculadas utilizando el programa SHRINK a partir de las frecuencias armónicas (B3LYP/6-31G(D)) y de los campos de fuerza cúbicos. Para las definiciones de los grupos y más información ver Tabla S6.

**Tabla S7.** Coordenadas cartesianas (Å) del confórmero *gauche* de CH<sub>2</sub>ClSCN en el modelo optimizado de DEG

N	Átomo	An	Masa	x	y	z
1	C	6	12,00000000	0,000000000000	0,000000000000	0,000000000000
2	S	16	31,97207069	1,804655914025	0,000000000000	0,000000000000
3	C	6	12,00000000	2,092826950835	1,666625671047	0,000000000000
4	N	7	14,00307401	2,326514202099	2,801560048665	0,004581959091
5	Cl	17	34,96885271	-0,704614597813	0,505607826393	-1,538813374705
6	H	1	1,00782503	-0,342045638194	0,693685100616	0,754791342652
7	H	1	1,00782503	-0,263107500140	-1,039002890897	0,153151135900

**Tabla S8.** Coordenadas cartesianas (Å) del confórmero *anti* de CH<sub>2</sub>ClSCN en el modelo optimizado de DEG

N	Átomo	An	Masa	x	y	z
1	C	6	12,00000000	0,000000000000	0,000000000000	0,000000000000
2	S	16	31,97207069	1,821062774766	0,000000000000	0,000000000000
3	C	6	12,00000000	2,012390652900	1,680913209013	0,000000000000
4	N	7	14,00307401	2,150594692295	2,832020202101	0,000000000000
5	Cl	17	34,96885271	-0,044510049626	-1,761099929462	-0,000000000000
6	H	1	1,00782503	-0,345929472216	0,341102815863	-0,965304122360
7	H	1	1,00782503	-0,345929472216	0,341102815863	0,965304122360

**Tabla S9.** Coordenadas cartesianas (Å) del CCl<sub>3</sub>SCN en el modelo optimizado de DEG

N	Átomo	Masa	x	y	z
1	C	12,00000000	0,000000000000	0,000000000000	0,000000000000
2	S	31,97207069	1,825737468650	0,000000000000	0,000000000000
3	C	12,00000000	2,115355200880	1,665749828449	0,000000000000
4	N	14,00307401	2,370844233641	2,795553462067	0,000000000000

5	Cl	34,96885271	-0,349461173103	-1,730016998318	-0,000000000000
6	Cl	34,96885271	-0,667249962488	0,765179992714	-1,434111435363
7	Cl	34,96885271	-0,667249962488	0,765179992714	1,434111435363

**Tabla S10.** Coordenadas cartesianas (Å) del confórmero *gauche* del CCl<sub>2</sub>FSCN en el modelo optimizado de DEG

N	Átomo	Masa	x	y	z
1	C	12,00000000	0,438946763159	0,012373478598	0,227448346888
2	S	31,97207069	-0,750678236168	-1,105517560244	-0,565866629135
3	C	12,00000000	-2,138704393649	-0,306259858773	-0,047380676926
4	N	14,00307401	-3,127384680743	0,204223341838	0,282227895635
5	F	18,99840320	0,217093948632	0,077673094552	1,545349776304
6	Cl	34,96885271	0,358097062204	1,634911916360	-0,432878408809
7	Cl	34,96885271	2,045939199839	-0,647264334775	-0,064138767020

**Tabla S11.** Coordenadas cartesianas (Å) del confórmero *anti* del CCl<sub>2</sub>FSCN en el modelo optimizado de DEG

N	Átomo	Masa	x	y	z
1	C	12,00000000	0,629008912300	-0,000000000000	0,245487725614
2	S	31,97207069	-0,908641129080	-0,000000000000	1,229089803402
3	C	12,00000000	-1,977821943233	-0,000000000000	-0,064802818946
4	N	14,00307401	-2,761598562665	0,000000000000	-0,920664332668
5	F	18,99840320	1,595743890610	-0,000000000000	1,180742388397
6	Cl	34,96885271	0,766270178126	1,451312190685	-0,729289784934
7	Cl	34,96885271	0,766270178126	-1,451312190685	-0,729289784934

## 6.8 Referencias

---

- 1 Crowder, G. A. Infrared Spectrum of Chloromethyl Thiocyanate. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 3080–3081.
- 2 Crowder, G. A. Raman Spectrum of Chloromethyl Thiocyanate. *Spectrosc. Lett.* **1986**, *19*, 713–719.
- 3 Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. How Well Can Hybrid Density Functional Methods Predict Transition State Geometries and Barrier Heights? *J. Phys. Chem. A*. **2001**, *105*, 2936–2941.
- 4 Berger, R. J. F.; Hoffmann, M.; Hayes, S. A.; Mitzel, N. W. An Improved Gas Electron Diffractometer - The Instrument, Data Collection, Reduction and Structure Refinement Procedures. *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 1259–1268.
- 5 Rodríguez Pirani, L. S. Síntesis y estructura electrónica y molecular de compuestos inorgánicos del tipo representativos. *Tesis de doctorado, área Química, Facultad de Ciencias Exactas UNLP*. **2013**
- 6 a) Gonnade, R. G.; Shashidhar, M. S.; Bhadbhade, M. M. 'Halogen Bonding' Interactions in Molecular Crystals: From Early Recognition to Recent Developments. *J. Ind. Institute Sci.* **2007**, *87*, 149–165; b) Politzer, P.; Murray, J. S. Halogen bonding: an interim discussion. *ChemPhysChem*. **2013**, *14*, 278; c) Politzer, P.; Murray, J. S.; Clark, T. Halogen bonding and other  $\sigma$ -hole interactions: a perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11178.
- 7 Manna, D.; Mugesh, G. Regioselective Deiodination of Thyroxine by Iodothyronine Deiodinase Mimics: An Unusual Mechanistic Pathway Involving Cooperative Chalcogen and Halogen Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4269–4279.
- 8 Wang, W.; Ji, B.; Zhang, Y. Chalcogen Bond: A Sister Noncovalent Bond To Halogen Bond. *J. Phys. Chem. A*. **2009**, *113*, 8132–8135.
- 9 Konnert, J. H; Britton, D. The Crystal and Molecular Structure of Methylene Dithiocyanate. *Acta Crystallogr. Sect. B*. **1971**, *27*, 781–786.



# 7

## CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)F

---

### 7.1 Resumen

La estructura molecular del fluoruro de perfluoropropanoilo, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)F, fue estudiada mediante métodos de difracción de DRG y DEG en las fases cristalinas y gaseosas, respectivamente. La coexistencia de dos conformeros (*gauche* 85(10) % y *anti* 15(10) %) fue detectada en la fase gaseosa, mientras que sólo la conformación más estable (*gauche*) está presente en la fase cristalina. Los cálculos químico cuánticos realizados con las aproximaciones MP2/cc-pVTZ y B3LYP/cc-pVTZ reproducen los valores experimentales hallados en la fase gas.

El espectro FTIR adquirido en la fase gaseosa no brinda evidencias claras de la existencia del conformero *anti*. La contribución de este conformero menos abundante fue obtenida espectroscópicamente a través de espectros FTIR de matrices criogénicas y Raman de la fase líquida.

Diferentes interacciones intermoleculares, incluyendo C=O...C=O, C-F...F-C y F...C=O fueron detectadas en el sólido del CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)F. La naturaleza de estos contactos fue explorada mediante cálculos computacionales.

### 7.2 Síntesis

El fluoruro de perfluoropropanoilo (FPFP) fue sintetizado mediante la reacción entre el cloruro de perfluoropropanoilo, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)Cl, con fluoruro de sodio, NaF, en presencia de acetonitrilo, CH<sub>3</sub>CN, durante dos horas a 70°C. De acuerdo con lo reportado por Vilenchick *et al.* se obtuvo un rendimiento cuantitativo.<sup>1</sup>

De manera alternativa, se obtuvo FPFP mediante la mezcla de pentacloruro de antimonio, SbCl<sub>5</sub>, (0,15 ml), trifluoruro de antimonio, SbF<sub>3</sub>, (3 g) y cloruro de perfluoropropanoilo (2,0 ml) en sulfolano, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S, (6,0 ml). En este último caso se alcanzó un rendimiento del 50%. La separación del producto CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)F con el CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)Cl precursor resulta dificultosa dado que ambos compuestos presentan presiones de vapor similares.

En conclusión, el método reportado por Vilenchick es más simple y eficiente.<sup>1</sup>

## 7.3 Cálculos computacionales

### 7.3.1 Estudio del monómero

Con el objetivo de dilucidar qué conformeros coexisten en equilibrio en fase gaseosa a temperatura ambiente, se calculó computacionalmente la energía potencial del FPFP en función del ángulo diedro  $\phi(\text{CC}-\text{CF})$  utilizando las aproximaciones B3LYP/cc-pVTZ y MP2/cc-pVTZ (Figura 1). La curva obtenida con el método B3LYP presenta una barrera de energía menor que la computada con el método MP2,<sup>2</sup> sin embargo, ambos métodos presentan resultados muy similares.

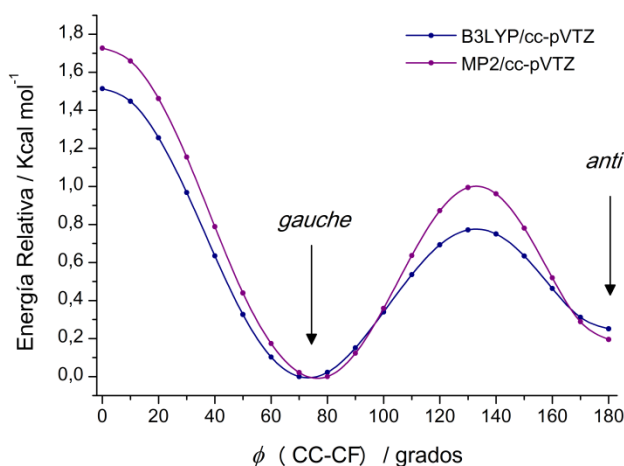


Figura 1. Curva de energía potencial en función del ángulo diedro  $\phi(\text{CC}-\text{CF})$  del FPFP.

De acuerdo con la Figura 1, la estructura *gauche*, con un ángulo diedro  $\phi(\text{CC}-\text{CF})$  de 76,5° (MP2) y 73,1° (B3LYP), corresponde al conformero de menor energía. Por otra parte, a 180° (MP2 y B3LYP) aparece otro mínimo correspondiente al conformero *anti*.

En una segunda etapa de cálculos computacionales, se optimizaron las estructuras correspondientes a ambos conformeros y se calcularon las frecuencias armónicas vibracionales utilizando los mismos métodos teóricos antes descritos (Figura 2). Las energías totales ( $\Delta E$ ) y de las energías libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) relativas, la población del segundo conformero más estable (*gauche*) y el ángulo diedro  $\phi(\text{CC}-\text{CF})$  del conformero *gauche* se listan en la Tabla 1. Las poblaciones de cada conformación se estimaron utilizando la distribución de Boltzmann a 298 K teniendo en cuenta la doble degeneración del conformero *gauche* debido a consideraciones simétricas.

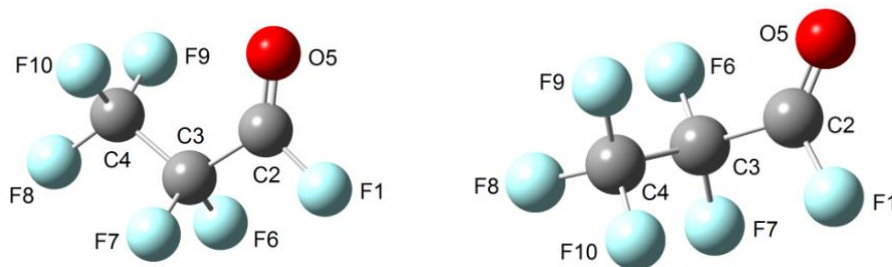


Figura 2. Estructuras optimizadas de los conformeros *anti* (izquierda) y *gauche* (derecha) del FPFP.



**Tabla 1.** Energías totales ( $\Delta E$ ) y libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) relativas, en Kcal mol<sup>-1</sup>, población y ángulo diedro  $\phi(\text{CC}-\text{CF})$  calculado para el conformero *gauche* del FFPF

Aproximación	$\Delta E^a$	$\Delta G^b$	% $X^c$	$\phi(\text{CC}-\text{CF})^d$
B3LYP/cc-pVTZ	0,28	0,46	81,4	73,1°
MP2/cc-pVTZ	0,23	0,49	82,0	76,5°

<sup>a</sup> $\Delta E = E_{anti} - E_{gauche}$ , <sup>b</sup> $\Delta G = G_{anti} - G_{gauche}$ , <sup>c</sup>Abundancia relativa del conformero *gauche* calculada utilizando la distribución de Boltzmann a 298 K, <sup>d</sup>ángulo diedro  $\phi(\text{CC}-\text{CF})$ , donde F es el átomo de flúor unido al carbono carbonílico.

La mayor estabilidad del conformero *gauche* del FFPF resulta llamativa especialmente cuando se tienen en cuenta que en el caso del fluoruro de 3,3,3-trifluoropropanoilo,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ , el conformero *anti* ha sido reportado como el más estable.<sup>3</sup> Para comprender este comportamiento particular se realizaron cálculos químico cuánticos utilizando la aproximación NBO B3LYP/6-31G para ambas especies en los cuales se eliminó la deslocalización electrónica, quitando todos los orbitales NBOs que permiten la deslocalización electrónica (orbitales antienlazantes), obteniendo una función de onda totalmente localizada (L) con todos los NBOs doblemente ocupados.

La diferencia (*anti-gauche*) de las contribuciones energéticas total, localizada (L), y no-localizada (NL) están listadas en la Tabla 2 para ambos compuestos.

En ambos compuestos el factor localizante favorece al conformero *anti*, en total acuerdo con el esperado efecto estérico, mientras que el factor no-localizante favorece al conformero *gauche*.

Los resultados muestran que las contribuciones deslocalizadas son más importantes que las localizadas para el FFPF. Esto puede ser explicado en términos de la estabilización del conformero *gauche* mediante deslocalización electrónica desde orbitales enlazantes hasta orbitales antienlazantes. Por otra parte, si bien para  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$  la deslocalización electrónica favorece al conformero *gauche*, el factor localizado supera al deslocalizado, lo cual resulta en la estabilización del conformero *anti*.

**Tabla 2.** Contribuciones energéticas (*anti* menos *gauche*) total, localizada (L) y no-localizada (NL) para las especies moleculares  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$  y  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$  (kcal mol<sup>-1</sup>)

Contribución	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$
$\Delta E(\text{total})$	0,48	-1,03
$\Delta E(\text{L})$	-4,03	-0,59
$\Delta E(\text{NL})$	4,51	0,44

Con el objetivo de identificar la deslocalización electrónica responsable de la estabilización del conformero *gauche* en el FFPF, se realizaron cálculos químico cuánticos (NBO B3LYP/6-311+G(d)) en los cuales diferentes interacciones electrónicas dador-aceptor específicas fueron removidas. La energía de una interacción específica dador-aceptor fue calculada sustrayendo la energía obtenida del cálculo en el que se eliminó esa interacción de la energía electrónica total. Estas energías se encuentran listadas en la Tabla 3. Allí puede verse que contribución de la interacción  $\pi(\text{C}2=\text{O}5) \rightarrow \sigma^*(\text{C}3-\text{F}7)$  para la forma *gauche* es la responsable de la mayor estabilidad de este conformero sobre el *anti*.

Como puede observarse de la Figura 2, los enlaces C3–F6 y C3–F7 están orientados de forma diferente con respecto a los grupos C2=O5 y C2–F1 en ambas conformaciones. En el conformero *anti* tanto C3–F6 y C3–F7 están ubicados en diferentes planos que los enlaces C2=O5 y C2–F1, mientras que en el conformero *gauche* C3–F6 y C3–F7 son prácticamente co-planares con C2=O5 y C2–F1, respectivamente. Este arreglo relativo es el responsable de la estabilización del conformero *gauche* con respecto al *anti*: la interacción estabilizante entre los orbitales moleculares  $\pi(\text{C2=O5})$  y  $\sigma^*(\text{C3–F7})$  sólo está permitida para el conformero *gauche*.

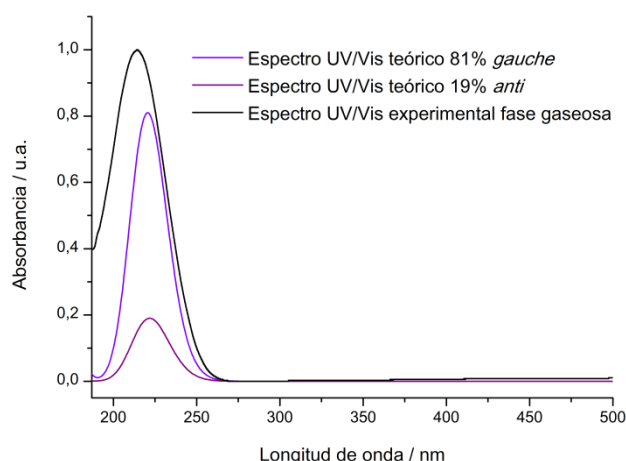
**Tabla 3.** Energías de deslocalizaciones electrónicas específicas en FPFP

Orbitales Moleculares		$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	
Dador	Aceptor	<i>gauche</i>	<i>anti</i>
$\sigma(\text{C2–F1})$	$\sigma^*(\text{C3–F6})$	–0,061	–0,067
$\sigma(\text{C2–F1})$	$\sigma^*(\text{C3–F7})$	–0,049	–0,047
$\pi(\text{C2=O5})$	$\sigma^*(\text{C3–F6})$	–0,302	–0,068
$\pi(\text{C2=O5})$	$\sigma^*(\text{C3–F7})$	2,686	1,828

## 7.4 Espectro UV/vis

El espectro UV/vis en fase gaseosa del FPFP presenta un único máximo localizado a 214,0 nm.

En total acuerdo con esta observación, los espectros UV/vis calculados en este trabajo (TD B3LYP/6-311+G(d)) exhiben máximos a 222 y 221 nm para los conformeros *anti* y *gauche*, respectivamente. De acuerdo con estos cálculos, la transición  $\sigma(\text{C=O}) \rightarrow \pi^*(\text{C=O})$  origina esas bandas. Otra transición ( $\text{LP}(\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{C=O})$ ) ocurre simultáneamente a 221 nm para el conformero *gauche*. En el caso del conformero *anti* la anterior transición tiene lugar a 165 nm. La Figura 3 compara los espectros UV/vis del FPFP experimental y calculado.

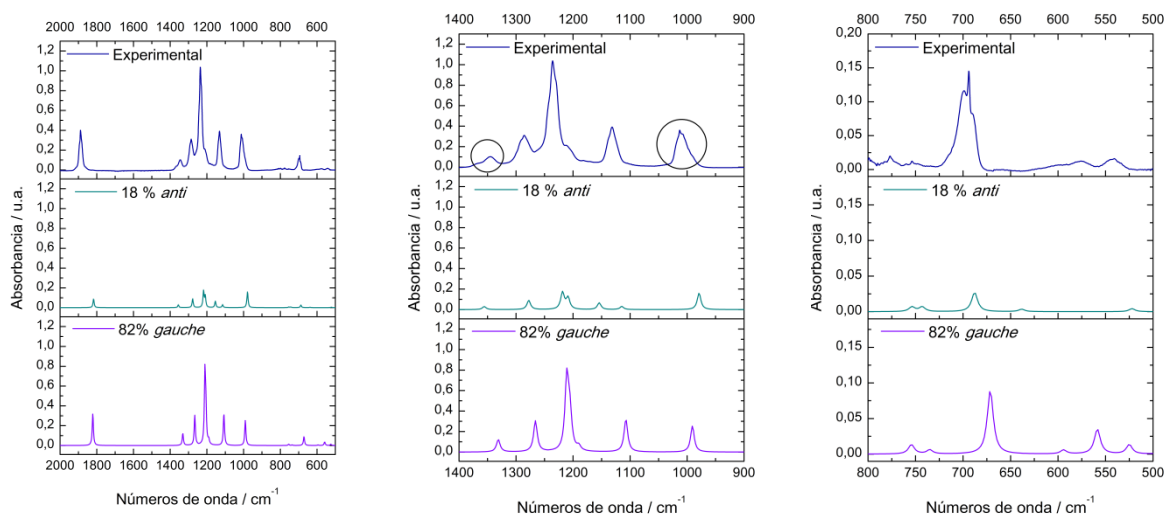


**Figura 3.** Espectros UV/vis experimental y calculado (TD – B3LYP/6-311+G(d)) para FPFP.

## 7.5 Espectro Infrarrojo de la fase gaseosa

Las estructuras optimizadas de los conformeros *gauche* y *anti* fueron utilizadas para calcular las correspondientes frecuencias armónicas vibracionales, las cuales fueron luego corregidas con factores de escala apropiados: 0,949 (MP2/cc-pVTZ) y 0,965 (B3LYP/cc-pVTZ).<sup>4</sup> Los espectros infrarrojos computados con ambas aproximaciones muestran un muy buen acuerdo con el obtenido de forma experimental (Figura S1). La Figura 4 ilustra el espectro FTIR de fase la fase gaseosa del FFPF y su comparación con los espectros calculados para ambos conformeros. Estas figuras, en particular la Figura 4 b, exhibe pocas evidencias – el ensanchamiento de las bandas localizadas a 1345, 1236 y 1013  $\text{cm}^{-1}$  – que posibilitan afirmar la presencia del conformero *anti*.

La banda más intensa del espectro infrarrojo localizada a 1132  $\text{cm}^{-1}$  puede ser asignada con certeza al modo vibracional correspondiente al estiramiento C–F debido a su característica intensidad y localización.<sup>5,6</sup> Por otra parte, la segunda banda más intensa en el espectro corresponde al estiramiento carbonílico (1889  $\text{cm}^{-1}$ ). La asignación completa de las bandas del espectro infrarrojo está detallada en la Tabla S1.



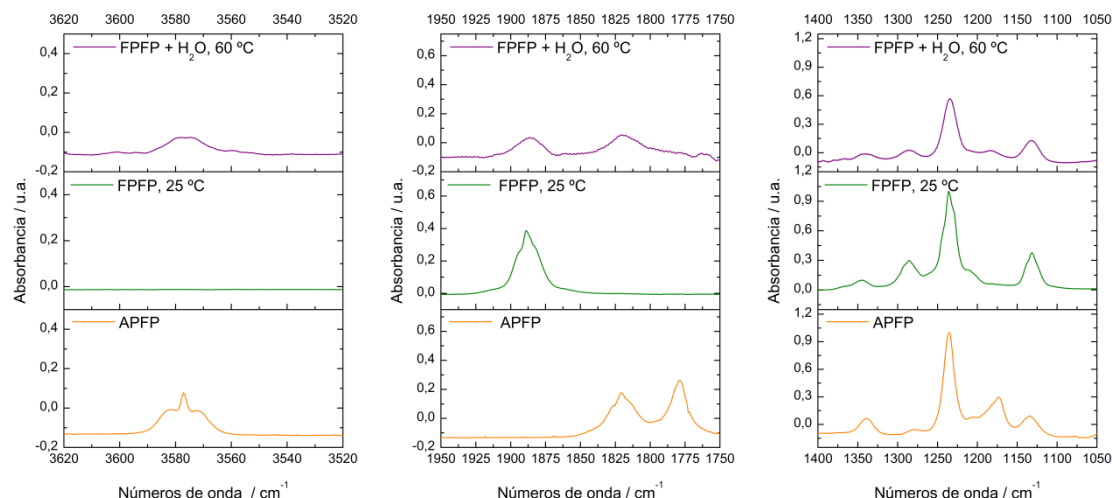
**Figura 4.** Espectros FTIR del FFPF de la fase gaseosa (arriba), espectros IR calculados (MP2/cc-pVTZ) para el conformero *anti* (medio) y para el conformero *gauche* (abajo). La población de cada rotámero fue tenida en cuenta para el cálculo de los espectros. Izquierda: Espectro completo, medio: espectro comprendido entre 1400 y 900  $\text{cm}^{-1}$  y derecha: entre 800 y 500  $\text{cm}^{-1}$ .

La banda localizada a 694  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro presenta un contorno de banda del tipo “A” bien definido (Figura 4 c). La particular forma de banda se debe a que la vibración correspondiente a la deformación “tijera” del grupo F–C=O del conformero más abundante es paralela al eje de inercia A de la molécula (Figura S2).

## 7.6 Hidrólisis

Una muestra de FFPF gaseoso confinada en una celda de doble pared con ventanas de silicio fue expuesta a 60 °C, y en consecuencia, tres picos emergieron en el espectro FTIR (3577  $\text{cm}^{-1}$ , 1821  $\text{cm}^{-1}$  y 1173  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondientes a la generación de ácido perfluoropropiónico,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  (Figura 5). El agua remanente adsorbida sobre las paredes de la celda luego

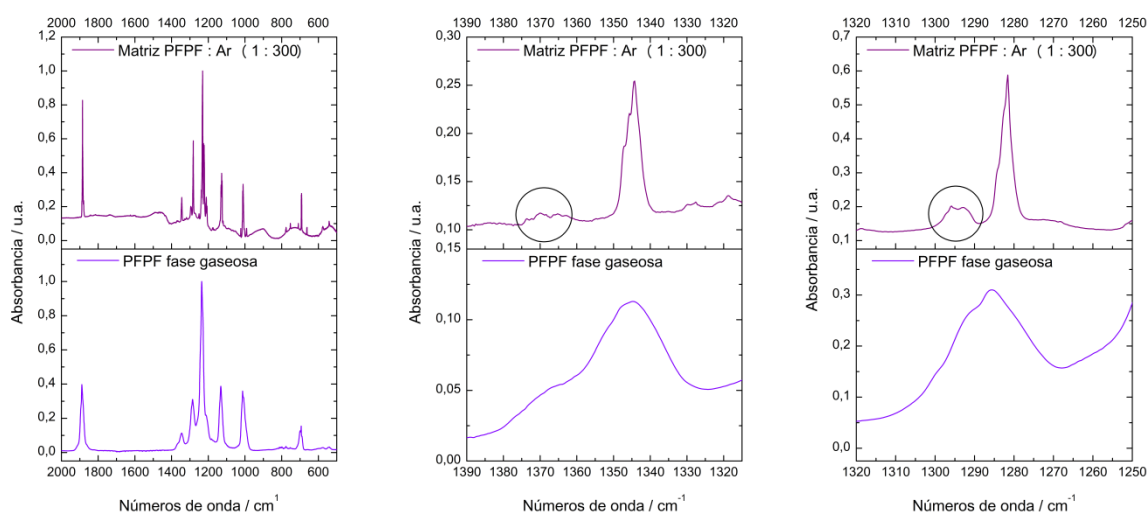
de que a la misma se le aplicara vacío ( $4 \cdot 10^{-2}$  mbar) es responsable de la hidrólisis del FPFP y la subsecuente generación de  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  y HF. La generación de HF no es evidenciada en el espectro FTIR adquirido ( $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$ ) ya que el estiramiento H-F cae fuera del rango estudiado ( $4138,32\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 5.** Espectro FTIR del FPFP gaseoso con el  $\text{H}_2\text{O}$  remanente a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (violeta), FPFP a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (verde) y APFP ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ) en naranja.

## 7.7 Espectro infrarrojo de matrices a temperaturas criogénicas, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ en Ar (1:300)

Una mezcla de FPFP en Ar (1:300) fue depositada en una ventana de CsI a aproximadamente  $15\text{ K}$  y a continuación se adquirió el espectro FTIR de la correspondiente mezcla sólida (Figura 6). La asignación de bandas de ambos conformeros, *anti* y *gauche*, se pudo realizar sin problemas ya que el espectro FTIR de la matriz presenta una mejor resolución que el espectro del FPFP adquirido en fase gaseosa.

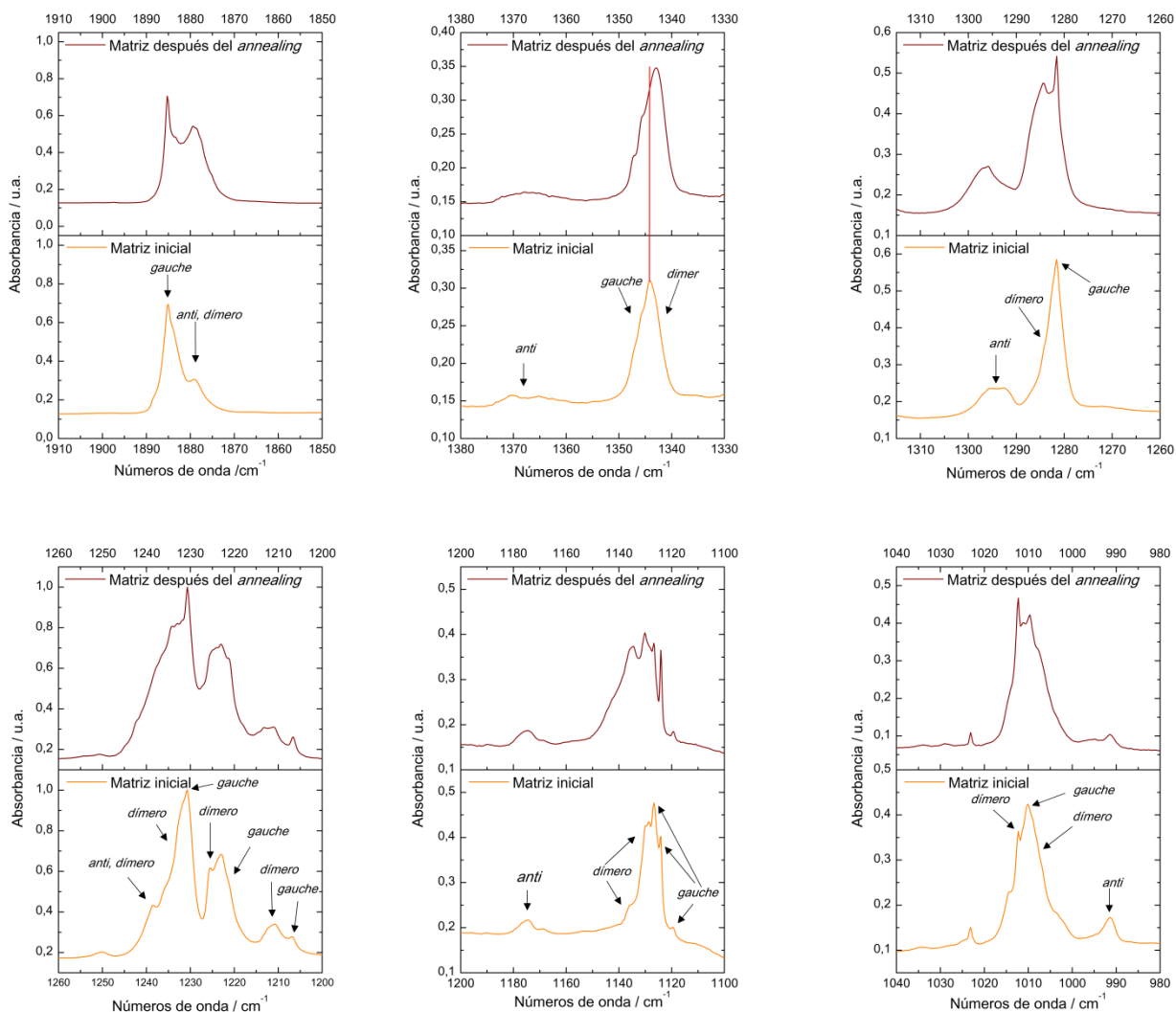


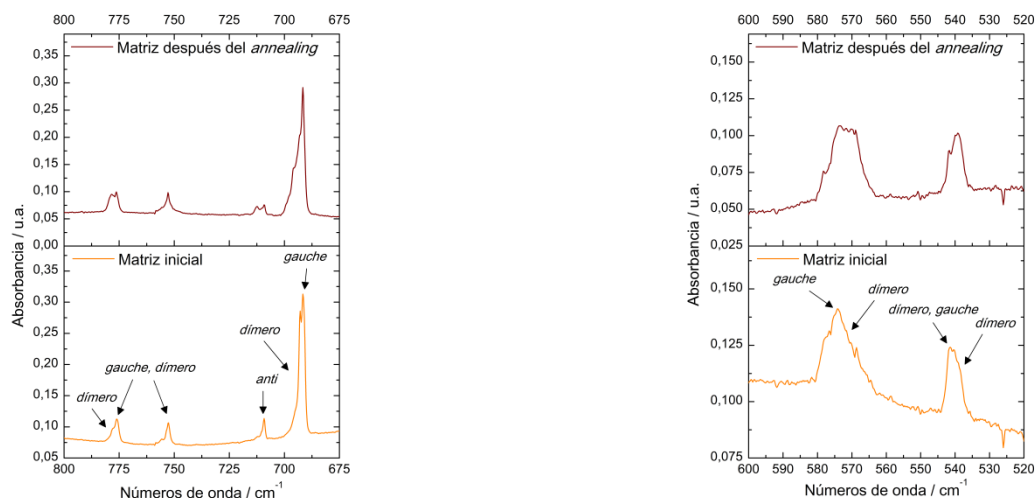
**Figura 6.** Espectros FTIR del FPFP en fase gaseosa (abajo) y de la matriz FPFP:Ar (1:300) (arriba). Izquierda: espectros completos, medio: comprendidos entre  $1390\text{--}1325\text{ cm}^{-1}$  y derecha: entre  $1320\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ . Los círculos negros

indican la contribución del conformero *anti* del FPPF.

### 7.7.1 Templado (Annealing)

Luego de la realización de un templado a 10 K las concentraciones de los conformeros *anti* y *gauche* disminuyeron. Simultáneamente, la formación de una especie dimérica pudo ser detectada (Figura 7). La asignación correspondiente (Tabla S1) se llevó a cabo con la asistencia de los cálculos teóricos.

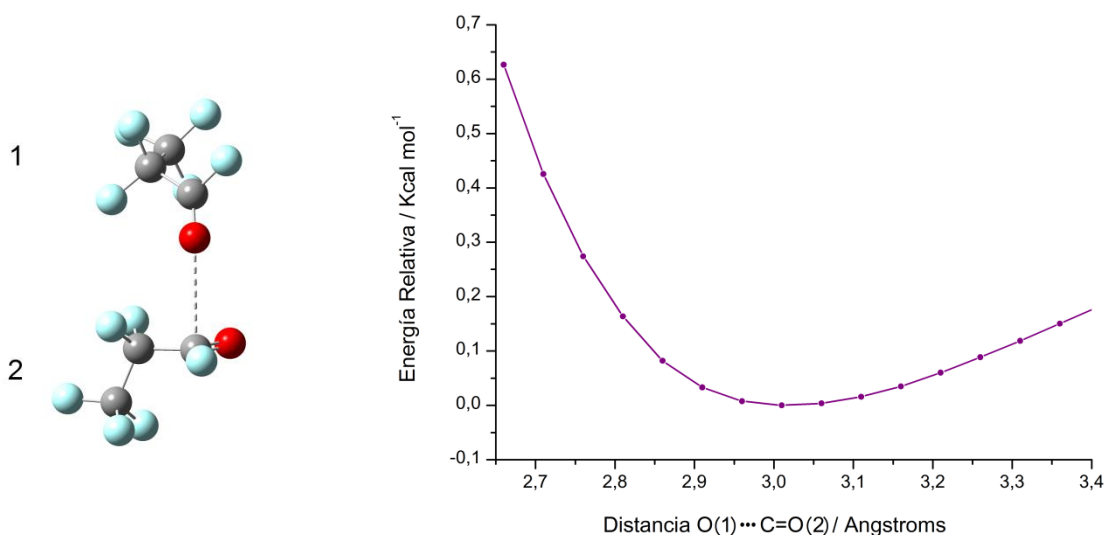




**Figura 7.** Comparación entre los espectros FTIR de la matriz FPFP:Ar 1:300 antes (15 K) y después de realizar el templado a 25 K.

#### 7.7.1.1 Estudio estructural del dímero del FPFP

Con el objetivo de determinar la estructura del dímero del FPFP, la distancia intermolecular  $\text{RO}\cdots\text{C}(\text{O})\text{R}$  obtenida de los datos de DRX (ver sección de DRX) fue primero optimizada por medio de una curva de energía potencial utilizando la aproximación B3LYP/6-311+G(D). El mínimo fue subsecuentemente optimizado utilizando el mismo método teórico, y sus frecuencias armónicas vibracionales fueron finalmente calculadas y corregidas. La estructura final obtenida corresponde a un dímero doble-*gauche* con una distancia y ángulo  $\text{O}\cdots\text{C}=\text{O}$  de 3,04 Å y  $90,3^\circ$ , respectivamente (Figura 8).



**Figura 8.** Izquierda: estructura optimizada del dímero de FPFP obtenida por medio de cálculos químico cuánticos. Derecha: Energía relativa del FPFP ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) en función de la distancia  $\text{O}(1)\cdots\text{C}=\text{O}(2)$ .

## 7.8 Espectro infrarrojo de matrices criogénicas, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ en Ar (1:1000)

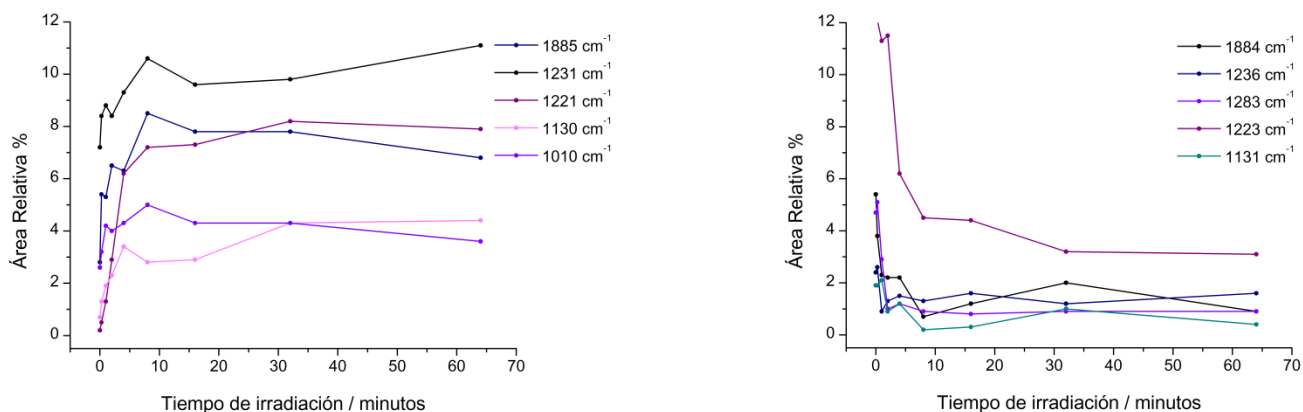
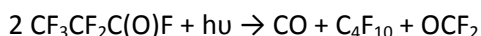
La matriz FFPF:Ar (1:1000) más diluida muestra una relativa disminución de la especie dimérica en comparación con la matriz FFPF:Ar (1:300) de acuerdo con lo esperado.

### 7.8.1 Irradiación con radiación UV-vis

Una matriz de una mezcla de FFPF diluido en Ar en proporciones 1:1000 a temperaturas criogénicas fue expuesta a irradiación UV/vis en el rango  $200 \leq \lambda \leq 800$  nm. Varios espectros FTIR fueron adquiridos antes de irradiar y a diferentes tiempos de irradiación (0,25, 1, 4, 8,16, 32 y 64 minutos). El efecto de la irradiación es el de romper las interacciones responsables de formar los dímeros y subsecuentemente incrementar la concentración de las unidades monoméricas. La evolución relativa de algunas bandas del dímero y del monómeros *gauche* se muestra en la Figura 9. Ninguna otra foto-evolución fue observada en la matriz.

La situación es completamente diferente cuando el FFPF es irradiado en fase gaseosa. Cariati *et al.* reportaron que el FFPF gaseoso irradiado en el rango de 232 – 240 nm sigue una fotoevolución generando  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_4\text{F}_{10}$  y  $\text{COF}_2$  de acuerdo con el Esquema 1.<sup>7</sup>

**Esquema 1:** Evolución fotoquímica reportad del FFPF en fase gaseosa.

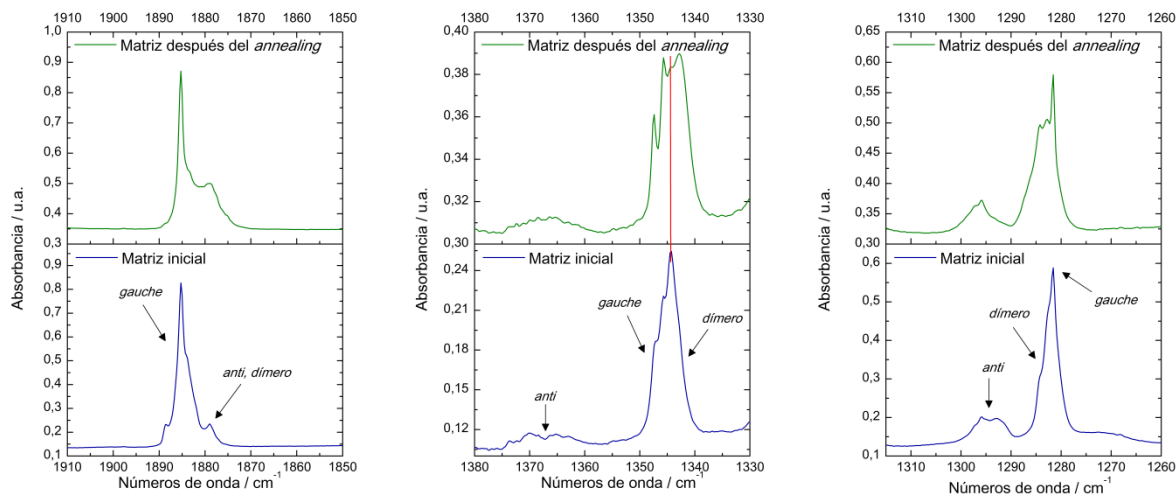


**Figura 9.** Áreas relativas (%) de algunas bandas del espectro FTIR de la matriz FFPF:Ar (1:1000) a temperaturas criogénicas. Izquierda: bandas correspondientes al conformero *gauche*, derecha: bandas correspondientes al dímero.

### 7.8.2 Tempaldo después de la fotólisis

Los espectros FTIR de la matriz de FFPF en Ar (1:1000) a temperaturas criogénicas tomados antes y luego de un templado a 10 K se muestran en la Figura 10. El resultado de este templado conduce, como en el caso anterior, a la generación de una especie dimérica y la subsecuente disminución de la concentración de las especies monoméricas. La difusión de las especies cerca del punto de ebullición del Ar permite la regeneración de los dímeros,

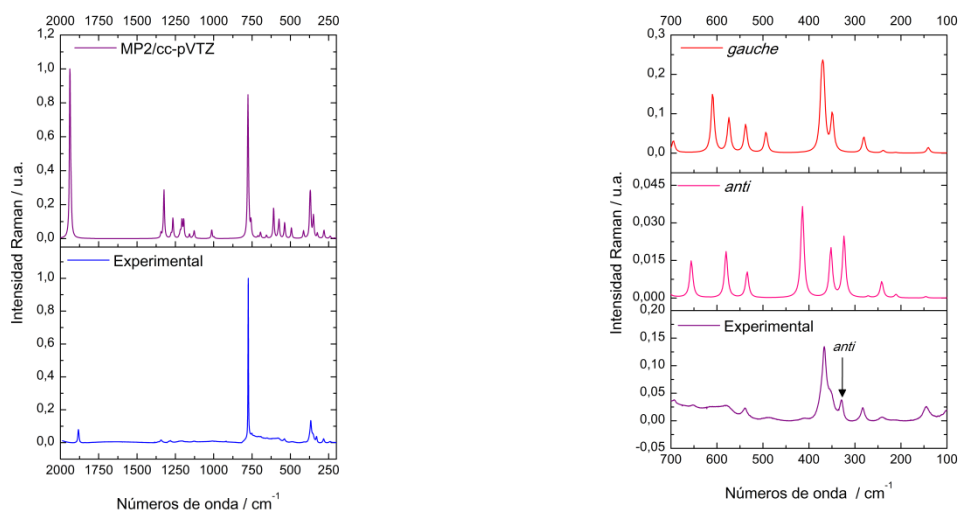
generando incluso más dímeros de los que se depositaron inicialmente en la matriz (antes de la irradiación con luz UV/vis).



**Figura 10.** Diferentes secciones del espectro FTIR de la matriz FFPF:Ar (1:1000) antes y después del templado. Izquierda: Entre 1910 y 1850  $\text{cm}^{-1}$ , medio: entre 1380 y 1330  $\text{cm}^{-1}$  y derecha: entre 1315 y 1260  $\text{cm}^{-1}$ .

## 7.9 Espectroscopia Raman de la fase líquida

La Figura 11 presenta la comparación entre el espectro Raman de la fase líquida del FFPF y el espectro Raman calculado correspondiente (MP2/cc-pVTZ) de una mezcla 18 % *anti* y 82 % *gauche*. Esta figura presenta evidencias claras de la contribución del rotámero *anti* por medio de la banda localizada a 329  $\text{cm}^{-1}$  del espectro experimental, en acuerdo con la asignación presentada en la Tabla S1.



**Figura 11.** Izquierda: Comparación entre el espectro Raman de la fase líquida del FFPF y el espectro Raman calculado (MP2/cc-pVTZ). Derecha: Comparación entre los espectros Raman experimental (abajo) y el espectro Raman calculado para el conformero *anti* (medio) y *gauche* (arriba) entre 700 and 100  $\text{cm}^{-1}$ . La flecha en el espectro experimental indica la contribución del rotámero *anti*.



### 7.9.1 Espectro Raman despolarizado

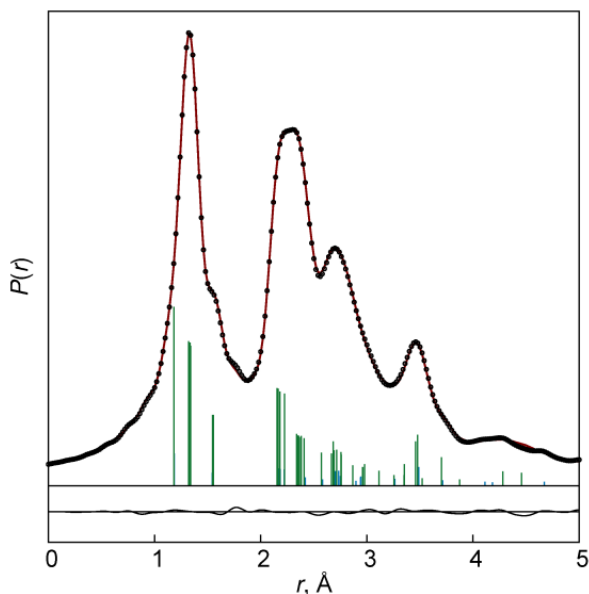
La conformación *anti* del FFPF (con simetría  $C_s$ ) presenta una esqueleto  $CCC(O)F$  plano lo que genera bandas polarizadas y despolarizadas en el espectro Raman. Por el contrario, el conformero *gauche* (con simetría  $C_1$ ) presenta solamente bandas polarizadas. Sin embargo, en el caso del conformero *gauche*, la relación de despolarización calculada para algunas bandas polarizadas es muy cercana a 0,75 (Tabla S2). El error asociado a la deconvolución de los espectros, conjuntamente con la cercanía de la relación de despolarización entre algunas bandas polarizadas y despolarizadas, e incluso la baja contribución del conformero *anti* en el espectro, resultan en la ausencia de una evidencia clara de la existencia del conformero *anti* en la fase líquida por medio de la despolarización del espectro Raman.

### 7.10 Estructura en fase gaseosa

Las intensidades de los electrones difractados al interaccionar con el FFPF en fase gaseosa fueron obtenidas mediante la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa. Las geometrías calculadas (MP2/cc-pVTZ) de las conformaciones *gauche* y *anti* fueron utilizadas como geometrías de partida para realizar el refinamiento estructural de los parámetros del FFPF. La función de distribución radial se presenta en la Figura 12. La calidad del ajuste del modelo conformado por ambas conformaciones puede ser evaluada por medio de la llanura de la curva diferencia y del valor final del factor-*R* obtenido (4,65 %). La Tabla S3 describe el diseño experimental de la DEG. Luego de escanear los platos fotográficos, las curvas de intensidad (Figuras S3 y S4) fueron obtenidas de acuerdo al método descrito por Vishnevskiy.<sup>8</sup>

El experimento de DEG reveló una composición conformacional de 85(10) % *gauche* y 15(10) % *anti* (entre paréntesis se describe el valor correspondiente a tres veces la desviación estándar). Los cálculos previamente descritos son cuantitativamente consistentes con el experimento de DEG. Los parámetros geométricos relevantes del FFPF obtenidos por medio de DEG, DRX y cálculos teóricos son listados y comparados en la Tabla 4.

Las coordenadas cartesianas de ambos conformeros, *gauche* y *anti*, obtenidas mediante el refinamiento de los datos obtenidos de los experimentos de DEG están listadas en las Tablas S4 y S5, respectivamente. Las distancias interatómicas y las amplitudes vibracionales se encuentran listadas en las Tablas S6 y S7, respectivamente.

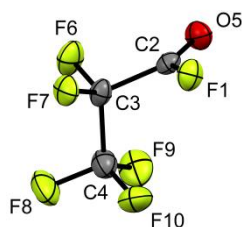


**Figura 12.** Función de distribución radial: datos experimentales (puntos) y modelo (línea continua) del FPFP. Las líneas verticales corresponden a distancias interatómicas de los confórmers *gauche* y *anti*.

### 7.11 Estructura cristalina

La estructura cristalina del FPFP (Figura 13) contiene únicamente moléculas con conformación *gauche*. Su estructura se asemeja a la descrita a la forma más estable encontrada en fase gaseosa.

Los cristales del FPFP pertenecen al grupo espacial *P bca* (no. 61) con medidas  $a = 9,0597(7)$  Å,  $b = 6,1421(5)$  Å,  $c = 18,7284(13)$  Å y  $V = 1042,16(13)$  Å<sup>3</sup>. Los parámetros estructurales se muestran en la Tabla 4 y la información cristalográfica obtenida del análisis estructural y del refinamiento correspondiente está brindada en la Tabla S8.<sup>9</sup>



**Figura 13.** Estructura cristalina del FPFP (*gauche*).

En general, los parámetros estructurales obtenidos con los diferentes métodos son comparables. Como era esperable, teniendo en cuenta las diferentes fases involucradas, los valores de los ángulos diedros presentan discrepancias notables. Esto puede ser explicado teniendo en cuenta las interacciones intermoleculares presentes en el sólido.

**Tabla 4.** Parámetros experimentales, obtenidos de DEG y DRX, y teóricos correspondientes a los conformeros *gauche* y *anti* del FFPF<sup>a</sup>

Parámetros	<i>gauche</i>					<i>anti</i>			
	DEG		DRX	MP2	B3LYP	DEG		MP2	B3LYP
	$r_g$	$r_{e, \angle_e}$	$r_{\alpha, \angle_{\alpha}}$	$r_{e, \angle_e}$	$r_{e, \angle_e}$	$r_g$	$r_{e, \angle_e}$	$r_{e, \angle_e}$	$r_{e, \angle_e}$
C=O	1,183(5)	1,178(5)	1,166(2)	1,183	1,175	1,184(5)	1,180(5)	1,185	1,176
C(O)-F	1,332(1)	1,324(1)	1,324(2)	1,333	1,338	1,332(1)	1,325(1)	1,333	1,338
(C-F) <sub>promedio</sub>	1,331(1)	1,324(1)	1,328(3)	1,333	1,339	1,332(1)	1,325(1)	1,334	1,340
C(O)-C	1,548(3)	1,536(3)	1,535(3)	1,536	1,546	1,546(3)	1,533(3)	1,533	1,542
C-C	1,556(3)	1,542(3)	1,531(3)	1,542	1,555	1,553(3)	1,540(3)	1,539	1,552
C(O)-C-C		112,4(9)	111,8(2)	112,4	113,2		113,2(9)	113,2	113,7
F-C=O		124,9(8)	123,1(2)	124,0	123,8		124,7(8)	123,8	123,5
C-C=O		124,0(21)	125,8(2)	125,9	126,1		125,4(21)	127,3	127,4
C-C(O)-F		111,1(22)	111,1(2)	110,0	110,1		110,0(22)	108,9	109,1
(C-C-F) <sub>promedio</sub>		109,1(1)	109,7(2)	109,2	109,2		109,1(1)	109,1	109,1
(F-C-F) <sub>promedio</sub>		109,3(4)	108,9(2)	109,2	109,0		109,2(4)	109,1	109,0
F-C(O)-C-C		76,2(62)	86,8(2)	75,6	73,1		180,0 <sup>b</sup>	180,0	180,0

<sup>a</sup> Distancias de enlace están en Å, ángulos en grados. Entre paréntesis está tres veces la desviación estándar obtenida del análisis de mínimos cuadrados. Ver información suplementaria para detalles del refinamiento de las estructuras de DEG. Los cálculos MP2 y B3LYP fueron realizados con la base cc-pVTZ.

<sup>b</sup> Parámetro asumido.

### 7.11.1 Interacciones intermoleculares en estado sólido

En los cristales del FFPF se encontraron seis interacciones intermoleculares con distancias intermoleculares menores a la suma de los radios de van der Waals ( $r_{vdW}$ ) de los átomos intervinientes. Todas ellas están listadas en la Tabla 5, conjuntamente con sus correspondientes distancias y la diferencia entre sus distancias y las sumas de los  $r_{vdW}$ .<sup>10</sup>

**Tabla 5.** Lista de contactos intermoleculares presentes en la estructura cristalina del FFPF y sus parámetros geométricos.

Átomos involucrados	Distancia (Å)	Distancia - $r_{vdW}$ <sup>a</sup>
O5...C2 <sup>a</sup>	2,803(2)	-0,417
F8...F6 <sup>b</sup>	2,848(2)	-0,092
F7...F9 <sup>c</sup>	2,886(2)	-0,054
O5...C3 <sup>a</sup>	3,171(3)	-0,049
F1...C2 <sup>d</sup>	3,129(2)	-0,041
O5...F7 <sup>a</sup>	2,970(2)	-0,020

<sup>a</sup> 3/2-X,-1/2+Y,+Z; <sup>b</sup> 1/2+X,1/2-Y,1-Z; <sup>c</sup> +X,-1+Y,+Z; <sup>d</sup> 2-X,-1/2+Y,3/2-Z

Las interacciones intermoleculares citadas en la Tabla 5 fueron estudiadas computacionalmente mediante la aproximación NBO B3LYP/6-311+G(D). La energía de estabilización de segundo orden ( $\Delta E^2$ ) asociada a la transferencia de carga entre orbitales aceptores y dadores de electrones fue calculada para un sistema en el cual una molécula está rodeada por sus ocho vecinos más cercanos en total acuerdo con la estructura cristalina.

La Tabla 6 lista estas interacciones, la energía de perturbación de segundo orden ( $\Delta E^2$ ) y el carácter dador o aceptor de los correspondientes orbitales involucrados.

**Tabla 6.** Átomos involucrados en las interacciones intermoleculares presentes en la estructura cristalina del FPPF (la dirección de la flecha está definida por el carácter dador/aceptor de los orbitales involucrados), orbitales dadores y aceptores de electrones y las correspondientes energías de estabilización de segundo orden ( $\Delta E^2$ ), en Kcal mol<sup>-1</sup>.

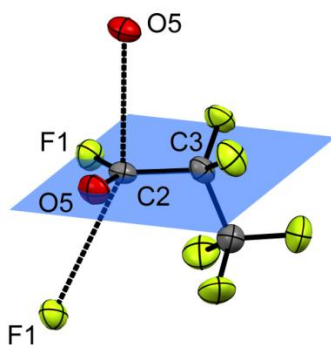
Átomos involucrados			Orbital dador	Orbital aceptor	$\Delta E^2$
O5	→	C2	n1 (O)	$\pi^*(O=C)$	0,88
F8	↔	F6	n1 (F8/F6)	$RY^*F6/8$	0,15
F7	→	F9	n3 (F7)	$RY^*F$	0,08
O5	→	C3	n2 (O)	$\sigma^*(C3-C4)$	0,05
F1	→	C2	N3 (F1)	$\pi^*(O=C)$	0,07

n: par libre de electrones

#### 7.11.1.1 Interacciones O···C

El cristal del FPPF presenta dos tipos diferentes de interacciones O···C. El análisis NBO revela para estas interacciones dos contribuciones de deslocalización electrónica, una entre un par libre del oxígeno (n1) y el orbital molecular  $\pi^*(O=C)$ , y la otra entre el otro par libre del oxígeno (n2) y orbital molecular  $\sigma^*(C3-C4)$ . Las energías de perturbación de segundo orden ( $\Delta E^2$ ) halladas en ambos casos son 0,88 y 0,05 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

La interacción O···C=O es la responsable de la formación del dímero evidenciado en los experimentos de matrices a temperaturas criogénicas. El FPPF adopta una interacción perpendicular entre los grupos carbonílicos con un ángulo C···O=C de 163,3(2)°, un valor que encaja perfectamente en el rango de 150–180° reportado en la literatura para este tipo de interacciones ortogonales.<sup>11</sup> La interacción C···O=C resulta en la localización del carbono carbonílico por encima (a 0,013(2) Å) del plano comprendido por los átomos F1, C3 y O5 (Figura 14).



**Figura 14.** Plano formado por los átomos F1, C3 y O5.

#### 7.11.1.2 Interacciones C–F···F–C

Las interacciones intermoleculares entre átomos de flúor (F···F) han sido objeto de discusiones controversiales desde hace años. En 1989 Desiraju *et al.*<sup>12</sup> estudiaron la naturaleza de estas interacciones concluyendo que no era posible que las mismas generaran estabilización alguna. Luego, Bianchi, Forni y Pilati, por medio de la determinación experimental de la densidad de carga lograron demostrar que las interacciones

intermoleculares F...F contribuyen a la estabilización del empaquetamiento cristalino en el complejo formado entre (E)-1,2-bis(4-piridil)etileno y 1,4-diiodotetrafluorobenceno.<sup>13</sup> Más tarde, Matta *et al.* lograron probar que algunos contactos F...F presentes en cristales de compuestos aromáticos presentan energías de estabilización de hasta 14 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>14</sup> Los contactos del tipo F...F también fueron descritos en un estudio de las especies 2,3,5,6-tetrafluoro- y pentafluoro-piridina. En ambos casos se encontraron interacciones débiles F...F y F...C, las cuales resultan poco importantes en la determinación del arreglo intermolecular cuando se presentan simultáneamente interacciones F...H, como en el caso de la 2,3,5,6-tetrafluoro-piridina.<sup>15</sup> Un aspecto sobresaliente de las interacciones F...F se hace evidente en la estructura cristalina del haloperidol, una droga antipsicótica, en la cual estas interacciones son preferidas sobre las interacciones halógeno Cl...Cl, más comunes.<sup>16</sup>

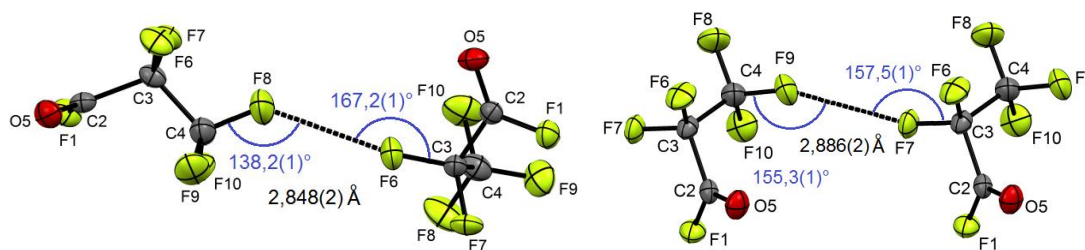
Pese a la evidencia de la existencia de numerosas interacciones F...F, la naturaleza exacta de estas interacciones permanece desconocida.<sup>17</sup>

Dos interacciones F...F fueron detectadas en la estructura cristalina del FPFP. Hasta el año 2005 se reportaron un total de 788 compuestos con distancias intermoleculares F...F menores a 3 Å en la base de datos estructural de Cambridge (CSD).<sup>18,19</sup> Como puede observarse en la Tabla 5 ambas distancias intermoleculares F...F presentes en los cristales del FPFP coinciden con los valores promedios reportados.

Desiraju *et al.* clasificaron las interacciones halógeno en dos tipos: tipo I ( $\vartheta_1 \approx \vartheta_2$ ) y tipo II ( $\vartheta_1 \approx 180^\circ$  y  $\vartheta_2 \approx 90^\circ$ ), donde  $\vartheta_1$  y  $\vartheta_2$  son los ángulos involucrados en cada interacción intermolecular.<sup>12</sup> La Tabla 7 lista las interacciones intermoleculares F...F halladas en el sólido del FPFP en conjunto con los valores respectivos de los ángulos intervinientes (Figura 15). De acuerdo con los valores de interacciones  $\vartheta$  hallados se puede concluir que ambas interacciones F...F presentes en el FPFP son de tipo I.

**Tabla 7.** Ángulos  $\vartheta_1$  y  $\vartheta_2$  correspondientes a las interacciones F...F halladas en el FPFP

Átomos involucrados	Ángulos	Tipo de interacción
F6...F8	C3-F6...F8 $\vartheta_1$ 167,2(1)°	I
	F6...F8-C4 $\vartheta_2$ 138,2(1)°	
F7...F9	C3-F7...F9 $\vartheta_1$ 157,5(1)°	I
	F7...F9-C4 $\vartheta_2$ 155,3(1)°	



**Figura 15.** Esquemas de las interacciones intermoleculares F6...F8 (izquierda) y F7...F9 (derecha).

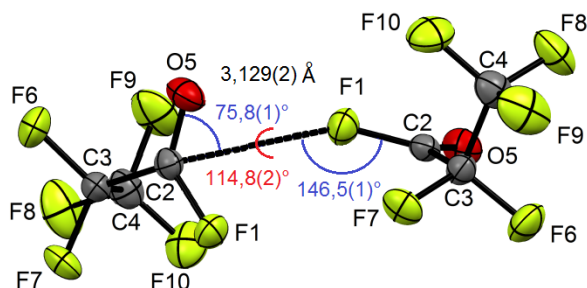
En la mayoría de los casos, las interacciones de tipo I involucran la presencia de un centro de inversión. Las interacciones F...F presentes en el FPFP representan una excepción a esta generalización ya que los átomos de flúor involucrados en las mismas no son equivalentes.

Los cálculos NBO (ver Tabla 6) realizados, evidencian que ambos átomos de flúor (F6 y F8) involucrados en una de las interacciones mencionadas interactúan como dador y aceptor de electrones simultáneamente, siendo los orbitales dadores y aceptores un orbital no enlazante (par libre) y un orbital de Rydberg, respectivamente. Por otra parte, los átomos F7 y F9, participan en una interacción polarizada, es decir que, el orbital dador de electrones está localizado en el átomo F7 mientras que el orbital aceptor se encuentra localizado en el átomo F9.

#### 7.11.1.3 Interacciones C-F...C=O

El contacto entre el átomo de flúor y el de carbono es, de acuerdo con el análisis de NBO, originado por la deslocalización electrónica desde un par libre de electrones del átomo de flúor hacia el orbital molecular  $\pi^*(O=C)$ .

El primer estudio de interacciones intermoleculares que involucra átomos de flúor y grupos carbonílicos fue reportado por Olsen.<sup>20</sup> Él y su grupo llevaron a cabo una exhaustiva búsqueda en la base de datos de Cambridge,<sup>19</sup> encontrando 43 contactos intermoleculares del tipo C-F...C=O con distancias de interacción menores a la suma de los radios de van der Waals del carbono y del flúor en un total de 573 interacciones de ese tipo. De acuerdo con éstas estadísticas, de los 573 contactos, la distancia intermolecular C-F...C=O ( $d_1$ ) cubre un rango de 2,5 a 4,0 Å, un ángulo C...F-C ángulo ( $\alpha_1$ ) entre 100 y 160° y, el átomo de flúor involucrado en la mencionada interacción tiende a estar en una posición cerca del eje pseudo-trigonal del grupo carbonílico. Los resultados encontrados para el FPFP caen dentro de las estadísticas reportadas (Figura 16).



**Figura 16.** Contacto intermolecular C-F...C=O entre dos moléculas de FPFP. Se señalan la distancia de interacción  $d_1(C-F...C=O) = 3,129(2)$  Å, el ángulo diedro  $\phi(C-F...C=O) = 114,8(2)^\circ$ , los ángulos  $\alpha_1(C...F-C) = 146,5(1)^\circ$  y  $\alpha_2(O=C...F) = 75,8(1)^\circ$ .

#### 7.11.1.4 Interacciones O...F

De acuerdo a las interacciones intermoleculares halladas en el FPFP (Tabla 5), la interacción O...F pareciera ser despreciable cuando es comparada con las otras interacciones antes descritas.

En 1983 Murray-Rust *et al.* estudiaron el entorno cristalográfico de diferentes ácidos carboxílicos fluorados, dividiendo las interacciones intermoleculares que involucraban

grupos C-F en tres categorías.<sup>21</sup> La segunda de esas categorías, C-F...O y C-F...N, resulta de particular interés en esta sección. La distancia intermolecular C-F...O presente en el FPPF (2,97 Å) se ajusta al intervalo encontrado  $2,85 \text{ Å} < d(\text{C-F}\cdots\text{O}) < 3,2 \text{ Å}$  por Murray-Rust al realizar una estadística sobre 71 interacciones de ese tipo.<sup>21</sup>





## 7.12 Conclusiones

Se logró sintetizar y caracterizar el fluoruro de perfluoropropanoilo (FPFP) empleando espectroscopia vibracional en diferentes fases. La asignación de los modos normales vibracionales se realizó en base a información obtenida por medio de cálculos químico cuánticos.

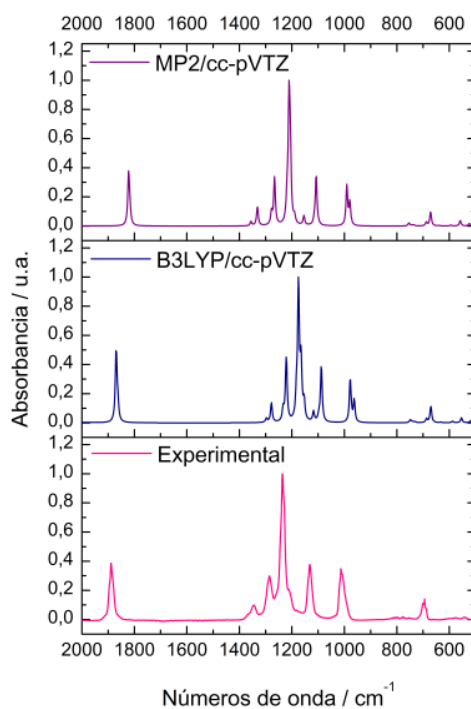
Mientras que los espectros FTIR adquiridos en fase gaseosa no logran identificar las contribuciones del confórmero menos estable, los experimentos de matrices a temperaturas criogénicas acopladas a espectroscopia FTIR permitieron resolver las contribuciones de los confórmeros *anti* y *gauche*. El aumento de la concentración de FPFP bajo condiciones de matriz resulta en un aumento de la concentración de dímero. Por otra parte, el calentamiento de 10 °C en la matriz induce el rompimiento de las interacciones intermoleculares responsables de la existencia de la especie diméricas y la subsecuente generación de monómeros.

La estructura del FPFP fue explorada en las fases gaseosa y cristalina por medio de DEG y DRX, respectivamente. La estructura cristalina revela diferentes tipos de interacciones intermoleculares las cuales fueron estudiadas en términos geométricos y energéticos por medio de cálculos teóricos. La estructura del FPFP en fase gaseosa permite estudiar la geometría molecular en ausencia de interacciones intermoleculares, lo que nos permite concluir que las interacciones intermoleculares presentes en el sólido son muy débiles como generar distorsiones significativas en la estructura molecular.

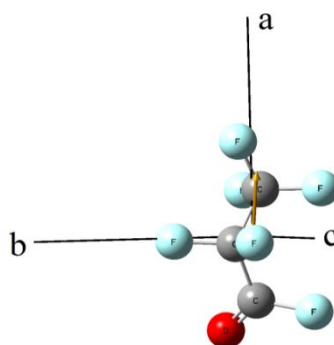
Mientras que la fase cristalina presenta solamente moléculas con conformación *gauche*, los datos obtenidos de los experimentos de DEG indican que ambas conformaciones, *gauche* y *anti*, están presentes en equilibrio en la fase gaseosa. Estos resultados son reproducidos por cálculos químico cuánticos para moléculas aisladas. El confórmero *gauche* corresponde la estructura de menor energía, y debido a la degeneración simétrica, es mucho más abundante en la fase gaseosa. Este no es el caso para la especie menos fluorada  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$  para el cual el confórmero *anti* fue determinado como el confórmero más estable.<sup>3</sup>



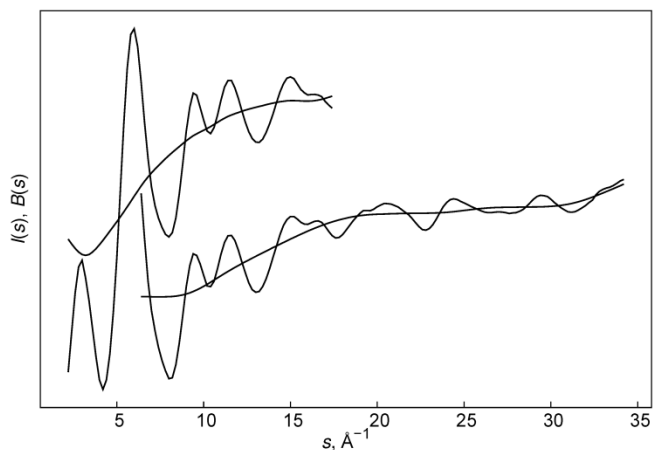
### 7.13 Información suplementaria



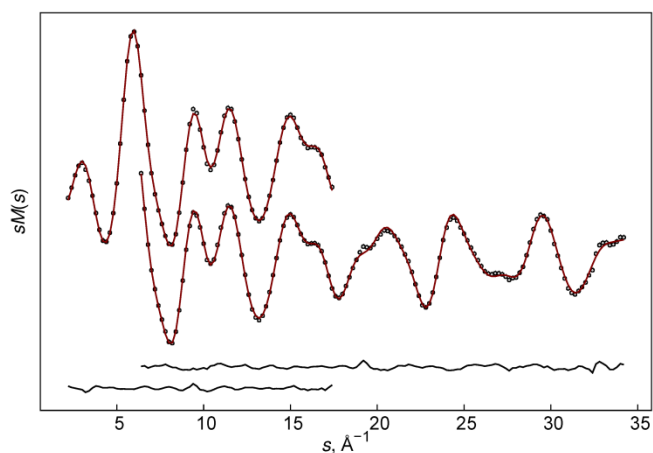
**Figura S1.** Espectros IR experimental (abajo) y calculados con las aproximaciones B3LYP/cc-pVTZ (medio) y MP2/cc-pVTZ (arriba) del FPFP. Los espectros teóricos corresponden a una mezcla de conformeros cuyas poblaciones corresponden a las citadas en la Tabla 1.



**Figura S2.** Principales ejes de inercia del conformero *gauche* del FPFP y el vector unitario del cambio del momento dipolar (naranja) correspondiente al modo normal  $\delta_{\text{sciss}}$  (COF).



**Figura S3.** Curvas de intensidad total y líneas de base del FPPF para distancias aguja-plato cortas y largas.



**Figura S4.** Curvas de intensidad molecular del FPPF experimental (puntos) y modeladas (líneas) para distancias aguja-plato cortas y largas. Abajo se muestran las curvas diferencia.

**Tabla S1.** Comparación entre bandas vibracionales experimentales y teóricas corregidas con el factor de escala correspondiente y sus asignaciones propuestas

Experimental						B3LYP/6-311+G(D)										Asignación propuesta	
FTIR				Raman													
Fase gaseosa		Matriz PFPF:Ar, 1:300		Fase líquida		<i>gauche</i>			<i>anti</i>			<i>dímero</i>					
v	Int Rel	v	Int Rel	v	Int Rel	v	Int	Sim	v	Int	Sim	v	Int				
1889	0,35	1888,0	0,03	1883	0,21												
		1887,0	0,02														
		1885,0	0,70			1878	63	A				v(C=O)					
		1883,5	0,02									1876	68	v(C=O) <b>2</b>			
		1882,0	0,20									1872	72	A'	v(C=O)		
		1879,0	0,28									1871	104	v(C=O) <b>1</b>			
1345	0,08	1370,0	0,02	1343	0,10									1286	18	A'	v(C3–C4)
		1365,0	0,03														
		1346,5	0,07														

177 | Capítulo 7 –  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$

178 | Capítulo 7 –  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$

**Tabla S2.** Relación de despolarización Raman en fase líquida obtenida mediante la relación entre intensidades de las bandas entre los espectros obtenidos entre los espectros Raman con radiación polarizada perpendicular/paralela con respecto al plano de polarización de la radiación incidente.

$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\rho$
1883	0,13
1343	0,24
1285	0,42
1225	0,20
1210	0,75
1127	0,37
1006	0,53
774	0,02
752	0,18
736	0,01
706	0,06
693	0,50
652	0,18
599	0,14
577	0,49
540	0,37
482	0,12
412	0,09
367	0,15
353	0,29
283	0,19
374	0,44
330	0,06
240	0,66
145	0,43

**Tabla S3.** Diseño experimental de DEG

Parámetros	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)F}$	
Disposición de la cámara	Corta	Larga
Distancia aguja-plato, mm	250,0	500,0
Voltaje de aceleración, kV	60	60
Corriente de electrones, <sup>a</sup> $\mu\text{A}$	1,1	1
Longitud de onda del haz de electrones, <sup>ab</sup> Å	0,048486	0,048491
Temperatura de la aguja, <sup>a</sup> K	279	279
Temperatura de la muestra, <sup>a</sup> K	232	232
Presión en la cámara, <sup>ac</sup> mbar	$7,7 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^{-5}$
Presión de vapor residual, <sup>a</sup> mbar	$4,4 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-7}$
Tiempo de exposición, <sup>a</sup> s	6	5
Rango s, Å <sup>-1</sup>	6,4 – 34,2	2,2 – 17,4
Números de puntos de inflexión <sup>d</sup>	4	4

<sup>a</sup> Valores promedio.

<sup>b</sup> Determinado de las medidas de los patrones de difracción de  $\text{C}_6\text{H}_6$  realizadas en el mismo experimento.

<sup>c</sup> Durante la medida.

<sup>d</sup> Número de puntos de inflexión en las líneas de base (Figura S3).

**Tabla S4.** Coordenadas cartesianas (Å) del confórmero *gauche* del FPPF en el modelo optimizado de DEG

N	Átomo	Masa	x	y	z
1	F	18,9984032	-1,796102555095	1,221210736129	-0,429179682463
2	C	12,0000000	-1,495301219876	0,094616964300	0,198868399951
3	C	12,0000000	-0,178897798408	-0,496921256133	-0,327874986265
4	C	12,0000000	1,057983829590	0,255303944536	0,203499563482
5	O	15,99491462	-2,141811809675	-0,394083914337	1,054002963376
6	F	18,9984032	-0,093791986394	-1,760760582282	0,071573894995
7	F	18,9984032	-0,162902468800	-0,445816339140	-1,662079072305
8	F	18,9984032	2,154500195318	-0,345843832837	-0,207013513433
9	F	18,9984032	1,031492821383	0,255573078069	1,525754747403
10	F	18,9984032	1,059234528838	1,500269612945	-0,233482438840

**Tabla S5.** Coordenadas cartesianas (Å) del confórmero *anti* del FPPF en el modelo optimizado de DEG

N	Átomo	Masa	x	y	z
1	F	18.99840320	-2.558191317004	0.151943256430	0.000000000000
2	C	12.00000000	-1.406543832824	-0.502373920496	0.000000000000
3	C	12.00000000	-0.240045432954	0.491787175002	0.000000000000
4	C	12.00000000	1.139755723549	-0.191194515552	0.000000000000
5	O	15.99491462	-1.302247747258	-1.677288023925	0.000000000000
6	F	18.99840320	-0.328623318845	1.260136479247	-1.088351419737
7	F	18.99840320	-0.328623318845	1.260136479247	1.088351419737
8	F	18.99840320	2.077586455112	0.737700728919	0.000000000000
9	F	18.99840320	1.277178537083	-0.935171307074	-1.079857202719
10	F	18.99840320	1.277178537083	-0.935171307074	1.079857202719

**Tabla S6.** Distancias interatómicas ( $r_a$ ), amplitudes medias cuadradas ( $I$ ) y correcciones vibracionales (corr) para la geometría de equilibrio en el modelo optimizado de DEG del confórmero *gauche* del FPPF<sup>a</sup>

At1	At2	$r_a$	$I$	corr	Grupo
F1	C2	1,330739	0,043180	-0,006300	100
C2	C3	1,546225	0,049375	-0,009900	100
C2	O5	1,181959	0,034124	-0,003800	100
C3	C4	1,554702	0,049185	-0,012600	100
C3	F6	1,334891	0,042512	-0,006700	100
C3	F7	1,339878	0,043275	-0,004600	100
C4	F8	1,321849	0,042512	-0,005700	100
C4	F9	1,327421	0,043084	-0,004900	100
C4	F10	1,32613	0,042798	-0,006700	100
F1	C3	2,381292	0,068226	-0,019600	101
F1	C4	3,11271	0,174917	-0,033900	102
F1	O5	2,224328	0,052867	-0,004300	101
F1	F6	3,459181	0,079497	0,010800	103
F1	F7	2,665687	0,140892	-0,026300	102
F1	F8	4,280852	0,196433	-0,025000	104
F1	F9	3,521747	0,460316	0,048900	103



F1	F10	2,979308	0,190208	-0,103700	102
C2	C4	2,571641	0,063431	-0,013300	102
C2	F6	2,338903	0,066868	-0,010200	101
C2	F7	2,363297	0,071569	-0,011600	101
C2	F8	3,703721	0,076826	-0,005100	103
C2	F9	2,866835	0,138287	-0,008300	102
C2	F10	2,960116	0,145092	-0,012500	102
C3	O5	2,408847	0,063002	-0,006100	101
C3	F8	2,358505	0,068539	-0,017100	101
C3	F9	2,353912	0,070107	-0,015700	101
C3	F10	2,363034	0,070002	-0,011300	101
C4	O5	3,349082	0,203873	0,024900	103
C4	F6	2,34382	0,068539	-0,018200	101
C4	F7	2,351303	0,069898	-0,014100	101
O5	F6	2,683116	0,090987	-0,032200	102
O5	F7	3,353131	0,149592	0,007800	103
O5	F8	4,45651	0,185844	0,021300	104
O5	F9	3,254596	0,307519	0,018700	103
O5	F10	3,873301	0,431554	0,062800	104
F6	F7	2,182318	0,059136	-0,005300	101
F6	F8	2,691933	0,127197	-0,020900	102
F6	F9	2,756129	0,131650	-0,027300	102
F6	F10	3,477297	0,068599	-0,005000	103
F7	F8	2,759868	0,141312	-0,021700	102
F7	F9	3,478946	0,068492	-0,003200	103
F7	F10	2,714375	0,124425	-0,008500	102
F8	F9	2,156459	0,058300	-0,005800	101
F8	F10	2,154028	0,057987	-0,007300	101
F9	F10	2,163316	0,058091	-0,008100	101

<sup>a</sup> Todos los valores están en Å; las correcciones fueron calculadas utilizando el programa SHRINK. Las amplitudes fueron refinadas en grupos multiplicando los factores de escala (uno por grupo), los cuales fueron tratados como parámetros independientes.

**Tabla S7.** Distancias interatómicas ( $r_a$ ), amplitudes medias cuadradas ( $I$ ) y correcciones vibracionales (corr) para la geometría de equilibrio en el modelo optimizado de DEG del confórmer *anti* del FFPF<sup>a</sup>

At1	At2	$r_a$	$I$	corr	Grupo
F1	C2	1,330746	0,043180	-0,006200	100
C2	C3	1,544369	0,048994	-0,011700	100
C2	O5	1,183034	0,034124	-0,003500	100
C3	C4	1,551483	0,048422	-0,011900	100
C3	F6	1,340584	0,043370	-0,005400	100
C3	F7	1,340584	0,043370	-0,005400	100
C4	F8	1,32529	0,042703	-0,005300	100
C4	F9	1,324514	0,042703	-0,006000	100
C4	F10	1,324514	0,042703	-0,006000	100
F1	C3	2,366524	0,067286	-0,023600	101
F1	C4	3,712433	0,076078	0,001400	103

F1	O5	2,222792	0,052867	-0,003900	101
F1	F6	2,749373	0,164331	-0,032100	102
F1	F7	2,749373	0,164331	-0,032100	102
F1	F8	4,672238	0,115932	0,000400	104
F1	F9	4,11213	0,259557	0,018000	104
F1	F10	4,11213	0,259557	0,018000	104
C2	C4	2,583243	0,058138	-0,018000	102
C2	F6	2,348037	0,072092	-0,012900	101
C2	F7	2,348037	0,072092	-0,012900	101
C2	F8	3,714436	0,072552	-0,016200	103
C2	F9	2,942025	0,106446	-0,017000	102
C2	F10	2,942025	0,106446	-0,017000	102
C3	O5	2,420694	0,063629	-0,005500	101
C3	F8	2,344942	0,067808	-0,014300	101
C3	F9	2,359918	0,070002	-0,013800	101
C3	F10	2,359918	0,070002	-0,013800	101
C4	O5	2,896946	0,090567	-0,038300	102
C4	F6	2,345382	0,069166	-0,011500	101
C4	F7	2,345382	0,069166	-0,011500	101
O5	F6	3,263384	0,171924	0,017000	103
O5	F7	3,263384	0,171924	0,017000	103
O5	F8	4,183268	0,137109	-0,029300	104
O5	F9	2,938642	0,160803	-0,045500	102
O5	F10	2,938642	0,160803	-0,045500	102
F6	F7	2,183703	0,059763	-0,007000	101
F6	F8	2,70458	0,110562	-0,012500	102
F6	F9	2,733335	0,106614	-0,013400	102
F6	F10	3,487077	0,067210	-0,008700	103
F7	F8	2,70458	0,110562	-0,012500	102
F7	F9	3,487077	0,067210	-0,008700	103
F7	F10	2,733335	0,106614	-0,013400	102
F8	F9	2,153184	0,057987	-0,007200	101
F8	F10	2,153184	0,057987	-0,007200	101
F9	F10	2,166514	0,058196	-0,006800	101

<sup>a</sup> Todos los valores están en Å; las correcciones fueron calculadas utilizando el programa SHRINK. Las amplitudes fueron refinadas en grupos multiplicando los factores de escala (uno por grupo), los cuales fueron tratados como parámetros independientes.

**Tabla S8.** Información cristalográfica obtenida del análisis estructural y del refinamiento del FPPF

Fórmula empírica	C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> O
Peso / g mol <sup>-1</sup>	166,03
Temperatura / K	100,00(13)
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pbca</i>
<i>a</i> / Å	9,0597(7)
<i>b</i> / Å	6,1421(5)
<i>c</i> / Å	18,7284(13)
Volumen / Å <sup>3</sup>	1042,16(13)

$Z$	8
$\rho_{\text{calc}} / \text{g mm}^{-3}$	2,116
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0,289
$F(000)$	640
Tamaño del cristal / mm	$0,35 \times 0,29 \times 0,25$
$2\theta$ - rango de colección de datos	6,26 a $52,12^\circ$
Rango de índices	$-11 \leq h \leq 11, -7 \leq k \leq 7, -23 \leq l \leq 23$
Reflexiones colectadas	28654
Reflexiones independientes	1028 [ $R(\text{int}) = 0,0390$ ]
Datos/restricciones/parámetros	1028/0/91
Ajuste $F^2$	1,118
Índices $R$ finales [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0390, wR_2 = 0,1003$
Índices $R$ finales [all data]	$R_1 = 0,0403, wR_2 = 0,1014$
Mayor diferencia pico/agujero / $e \text{ \AA}^{-3}$	0,33/−0,24



## 7.14 Referencias

---

- 1 Vilenchik, Ya. M.; Yakurnova, G. I. Pentafluoropropionic acid fluoride. *Reak. Osob. Chist. Veshch.* **1979**, 6, 44–45.
- 2 Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. How Well Can Hybrid Density Functional Methods Predict Transition State Geometries and Barrier Heights? *J. Phys. Chem. A*. **2001**, 105, 2936–2941.
- 3 Badawi, H. M.; Förner, W. Vibrational frequencies, normal coordinate analyses and potential functions for internal rotations in 3,3,3-trifluoropropionyl fluoride and 3,3,3-trichloropropionyl chloride based on ab initio calculations. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **1998**, 452, 85–96.
- 4 NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101. Release 16a, August 2013, Editor: Russell D. Johnson III
- 5 Berney, C. V.; Cormier, A. D. Spectroscopy of CF<sub>3</sub>COZ compounds- VI. Vibrational spectrum of trifluoroacetyl bromide. *Spect. Acta*. **1977**, 33a, 929–935.
- 6 Della Védova, C. O.; Aymonino, P. J.; Bravo, R. D. Spectroscopic Studies on Trifluoroacetyl Iodide, CF<sub>3</sub>C(O)I. *J. Raman Spectrosc.* **1989**, 20, 135–140.
- 7 Cariati, S. A.; Weibel, D. E.; Staricco, E. H. Gas phase photochemistry of perfluoropropyl fluoride and perfluoropropyl chloride. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **1999**, 123, 1–5.
- 8 Vishnevskiy, Yu. V.. *J. Mol. Struct.* **2007**, 833, 30–4.
- 9 CCDC 1440620 contains supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)
- 10 Bondi, A. Van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem* **1964**, 68, 441–452.
- 11 Bürgi, H. B.; Dunitz, J. D.; Shefter, E. Chemical Reaction Paths. IV. Aspects of O···C=O Interactions in Crystal. *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 1517–1527.
- 12 Desiraju, G. R.; Parthasarathi, R. The Nature of Halogen···Halogen Interactions: Are Short Halogen Contacts Due to Specific Attractive Forces or Due to Close Packing of Nonspherical Atoms? *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8725–8726.
- 13 Bianchi, R.; Forni, A.; Pilati, The Experimental Electron Density Distribution in the Complex of (E)-1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene with 1,4-Diiodotetrafluorobenzene at 90 K T. *Chem.-Eur. J.* **2003**, 9, 1631–1638.
- 14 Matta, C. F.; Castillo, N.; Boyd, R. J. Characterization of a Closed-Shell Fluorine-Fluorine Bonding Interaction in Aromatic Compounds on the Basis of the Electron Density. *J. Phys. Chem. A*. **2005**, 109, 3669–3681.
- 15 Stammli, H. G.; Vishnevskiy, Yu. V.; Sicking, C.; Mitzel, N. W. Charge density studies on 2,3,5,6-tetrafluoro- and pentafluoropyridine. *CrystEngComm*. **2013**, 15, 3536–3546.
- 16 Prasanna, M. D.; Guru Row T. N. Weak interactions involving organic fluorine: analysis of structural motifs. *J. Mol. Struct.* **2001**, 562, 55–61.
- 17 Chopra, D.; Guru Row, T. N. Role of organic fluorine in crystal engineering. *CrystEngComm*. **2011**, 13, 2175–2186.
- 18 Reichenbacher, K.; Süß, H. I.; Hulliger, J. Fluorine in crystal engineering- “the little atom that could”. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 22–30.

- 
- 19 Allen, F. H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallogr.* **2002**, B58, 380–388.
- 20 Olsen, J. A.; Banner, D. W.; Seiler, P.; Sander, U. O.; D'Arcy, A.; Stihle, M.; Müller, K.; Diederich, F. A Fluorine Scan of Thrombin Inhibitors to Map the Fluorophilicity/Fluorophobicity of an Enzyme Active Site: Evidence for C–F...C=O Interactions. *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2611–2615.
- 21 Murray-Rust, P.; Stallings, W. C.; Monti, C. T.; Preston, R. K.; Glusker, J. P. Intermolecular Interactions of the C–F Bond: The Crystallographic Environment of Fluoriated Carboxylic Acids and Related Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3206–3214.







# 8

## CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)Cl

---

### 8.1 Resumen

La estructura del cloruro de perfluoropropanoilo, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)Cl (CPFP), ha sido previamente estudiada por medio de espectrometría de microondas, sin embargo, las condiciones experimentales condujeron a los autores a la detección de una única conformación (*anti*). En este capítulo se presenta la síntesis y el estudio estructural en fase gaseosa del CPFP por medio de difracción de electrones en fase gaseosa (DEG). Esta técnica permite detectar al conformero *anti*, así como al conformero *gauche* no detectado hasta el presente. Debido a consideraciones de simetría el conformero *gauche* presenta una doble degeneración, contribuyendo a que este rotámero sea más abundante que el conformero *anti*. La espectroscopia infrarroja fue utilizada para estudiar la evolución de la población conformacional en función de la temperatura.

### 8.2 Síntesis

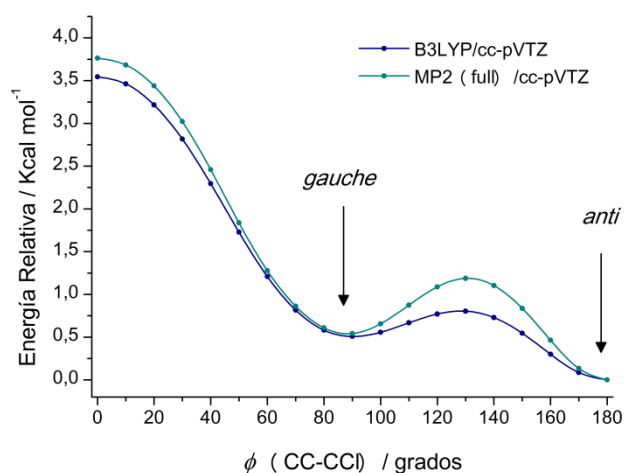
El CPFP fue sintetizado mediante la reacción entre el ácido perfluoropropiónico, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)OH, y el pentacloruro de fósforo, PCl<sub>5</sub>, de acuerdo con el método habitual.<sup>1</sup> Así, 6,0 ml (49 mmol) de ácido perfluoropropiónico fueron lentamente agregados por medio de una ampolla de compensación anexada a un balón de dos bocas conteniendo 12,50 g (60 mmol) de PCl<sub>5</sub>. Dos trampas en “U” inmersas en baños de (-50 °C y -80 °C, respectivamente) fueron conectadas a una columna de destilación conectada a su vez a una de las bocas del balón antes mencionado. Una bocha de CaCl<sub>2</sub> se unió al extremo del diseño experimental. La mezcla de CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)OH y PCl<sub>5</sub> fue llevada a 70° durante 2 horas. Los productos volátiles generados, HCl y CPFP, fueron colectados en las trampas mantenidas a -80 y a -50 °C, respectivamente. Finalizada la reacción, el remanente de HCl fue removido de la trampa de -50 °C por medio de sucesivas destilaciones trampa a trampa. Finalmente la pureza del CPFP fue verificada por medio de la espectroscopia FTIR en fase gaseosa.

### 8.3 Cálculos químico cuánticos

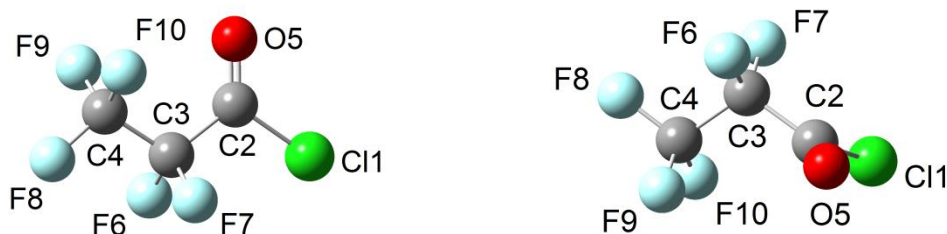
En la primera etapa del estudio computacional se calculó la curva de energía potencial del CPFP en función del ángulo diedro  $\phi$ (CC–CCl) utilizando las aproximaciones teóricas B3LYP/cc-pVTZ y MP2(full)/cc-pVTZ (Figura 1). Los mínimos de estas curvas localizados a 90 y 180°, aproximadamente, correspondientes a los conformeros *gauche* y *anti*,

respectivamente, fueron luego optimizados utilizando los mismos niveles de aproximación antes descritos (Figura 2).

De acuerdo con los cálculos químico-cuánticos, el conformero *anti* es energéticamente más estable que el conformero *gauche* (ver Figura 1), sin embargo éste último presenta una doble degeneración por lo que resulta más abundante. La Tabla 1 compara la energía relativa total, la energía libre de Gibbs, el ángulo diedro  $\phi(\text{CC-Cl})$  y el porcentaje de la población del conformero *gauche* del CPFP obtenidos con las diferentes aproximaciones teóricas.



**Figura 1.** Curva de energía potencial en función del ángulo diedro  $\phi(\text{CC-Cl})$  del CPFP.



**Figura 2.** Estructuras optimizadas de los conformeros *anti* (izquierda) y *gauche* (derecha) del CPFP.

**Tabla 1.** Energías totales ( $\Delta E$ ) y libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) relativas, en  $\text{Kcal mol}^{-1}$ , población y ángulo diedro  $\phi(\text{CC-Cl})$  calculado para el conformero *gauche* del CPFP

	$\Delta E^a$	$\Delta G^b$	$\% \chi^c$	$\phi(\text{CC-Cl})$
B3LYP/cc-pVTZ	0,51	0,16	60,3	90,3°
MP2(full)/cc-pVTZ	0,47	0,19	59,2	88,0°

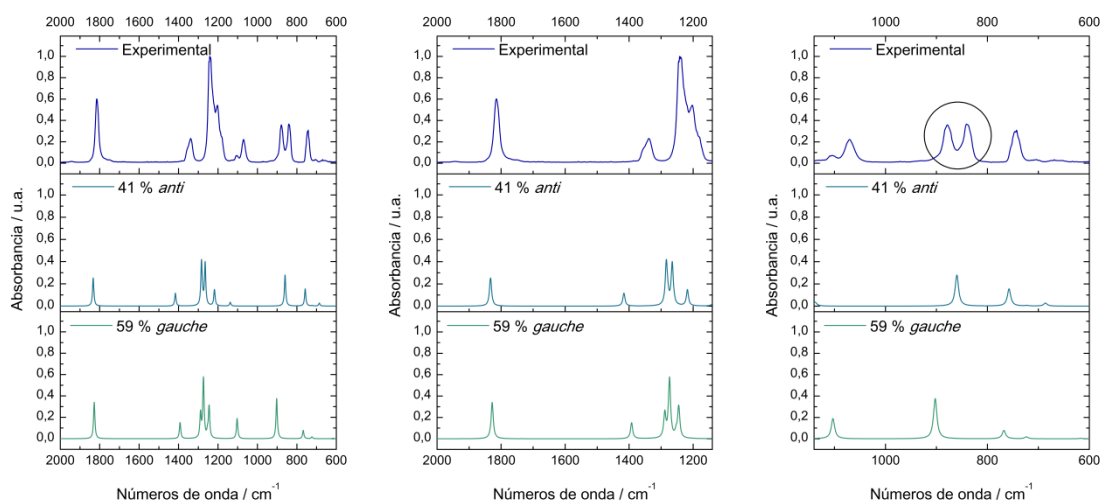
<sup>a</sup> $\Delta E = E_{\text{gauche}} - E_{\text{anti}}$ , <sup>b</sup> $\Delta G = G_{\text{gauche}} - G_{\text{anti}}$ , <sup>c</sup>Abundancia relativa del conformero *gauche* calculada utilizando la distribución de Boltzmann a 298 K.

La estabilidad del conformero *anti* en el CPFP, marca una diferencia importante con respecto a la especie perfluorada  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ .<sup>2</sup> Esta diferencia será estudiada en el capítulo siguiente.

#### 8.4 Espectro infrarrojo de la fase gaseosa

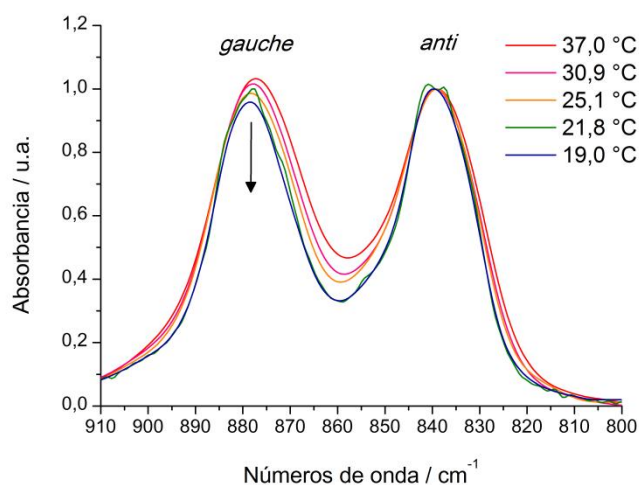
Luego de optimizar las estructuras de ambos conformeros se procedió a calcular las frecuencias vibracionales armónicas de los mismos utilizando las aproximaciones B3LYP/cc-pVTZ y MP2/cc-pVTZ.

Los espectros infrarrojos computados con ambas aproximaciones muestran un muy buen acuerdo con el obtenido de forma experimental (Figura S1). La Figura 3 compara el espectro FTIR de fase la fase gaseosa del CPFP con los espectros calculados para ambos conformeros. Como allí puede verse, hay diversas señales que indican la coexistencia de los conformeros *gauche* y *anti* del CPFP en la fase gaseosa. La asignación de los modos normales vibracionales se presenta en la Tabla S1.



**Figura 3.** Espectros FTIR del CPFP de la fase gaseosa (arriba), espectros IR calculados (MP2(full)/cc-pVTZ) para el conformero *anti* (medio) y para el conformero *gauche* (abajo). La población de cada rotámero fue tomada en cuenta para el cálculo de los espectros. Espectros comprendidos entre 2000 y 600  $\text{cm}^{-1}$  (izquierda), entre 2000 y 1140  $\text{cm}^{-1}$  (medio) y entre 1140 y 600  $\text{cm}^{-1}$  derecha.

En particular, las bandas localizadas a 878 y 839  $\text{cm}^{-1}$  presentan una única contribución conformacional, correspondiendo éstas a los conformeros *gauche* y *anti*, respectivamente. La diferenciación de las bandas en el espectro infrarrojo, conjuntamente con la alta estabilidad del CPFP, posibilita la obtención experimental de la entalpía de interconversión conformacional. Con este propósito, se obtuvieron varios espectros FTIR del CPFP en fase gaseosa a diferentes temperaturas, los cuales se presentan en la Figura 4. Como allí puede observarse, la disminución de la temperatura resulta en la disminución de la relación *gauche/anti*.



**Figure 4.** Fragmentos (910–800  $\text{cm}^{-1}$ ) de espectros FTIR (gas) del CPFP adquiridos a diferentes temperaturas normalizados con respecto a la banda de 839  $\text{cm}^{-1}$ .

Las bandas centradas en 878 (*gauche*) y 839 (*anti*)  $\text{cm}^{-1}$  fueron integradas en cada espectro con el fin de encontrar las áreas correspondientes a cada conformero ( $A_g$  y  $A_a$ , respectivamente).

Siguiendo la ecuación de Van't Hoff (descrita en el Esquema 1), es posible obtener la entalpía de la conversión *anti*  $\rightarrow$  *gauche* de la pendiente del ajuste lineal de los datos del  $\ln(A_g/A_a)$  en función de la inversa de la temperatura absoluta ( $T^{-1}$ ) (Figura S2). Teniendo en cuenta la doble degeneración del conformero *gauche*, la mitad del área correspondiente a la banda ubicada a 878  $\text{cm}^{-1}$  fue considerada para este análisis.

La entalpía experimental y la calculada teóricamente (MP2) están detalladas en la Tabla 3.

**Esquema 1.** Ecuación de Van't Hoff.  $E_g$  y  $E_a$  corresponden a los coeficientes de absorción de los conformeros *gauche* y *anti*, respectivamente.

$$\ln\left(\frac{A_g}{A_a}\right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln\left(\frac{E_g}{E_a}\right)$$

**Tabla 5.** Entalpías experimental y calculada para la inter-conversión *anti*  $\rightarrow$  *gauche*, en  $\text{Kcal mol}^{-1}$

	MP2(full)/cc-pVTZ	Experimental
$\Delta H$	0,436	0,747

## 8.5 Estructura en fase gaseosa

El difractor de electrones en fase gaseosa modelo Balzers Eldigraph KD-G2 fue utilizado en conjunto con platos fotográficos Fuji BAS MP 2025 en la Universidad de Bielefeld para adquirir los patrones de difracción del CPFP. Finalizado los experimentos, los platos fotográficos fueron escaneados utilizando un escáner Fuji BAS-1800II previamente calibrado. La Tabla S2 describe el diseño experimental de DEG del CPFP. Las curvas de intensidad (Figuras S3 y S4) fueron obtenidas utilizando el método descrito por Vishnevskiy.<sup>3</sup> En el mismo experimento se realizaron medidas de difracción de electrones en fase gaseosa

de benceno, las cuales fueron empleadas para calibrar la función sector y la longitud de onda de los electrones.<sup>4</sup> El refinamiento fue realizado utilizando el programa UNEX v1.6b,<sup>5</sup> en el cual las geometrías moleculares fueron definidas mediante matrices-Z y los parámetros geométricos independientes fueron refinados en grupos (ver Tablas S3 y S4). Las amplitudes experimentales también fueron refinadas en grupos (Tablas S5 y S6).

En el refinamiento se utilizaron dos modelos teóricos, un modelo estático integrado por una mezcla de conformeros *gauche* y *anti*, y un modelo dinámico.

En la utilización del modelo estático, conformado por una mezcla de conformeros *anti* y *gauche*, se obtuvo un factor-*R* final aceptable ( $R_f = 5,59\%$ ) y una proporción de conformeros *anti* y *gauche* de 37(6) y 63(6)%, respectivamente. Sin embargo, la baja barrera en la curva de energía potencial teórica indica posibles movimientos internos a lo largo de la coordenada de torsión de  $\phi(\text{CC-CCl})$ .

Por consiguiente se implementó un modelo dinámico con una energía potencial definida de la siguiente manera (Esquema 1).

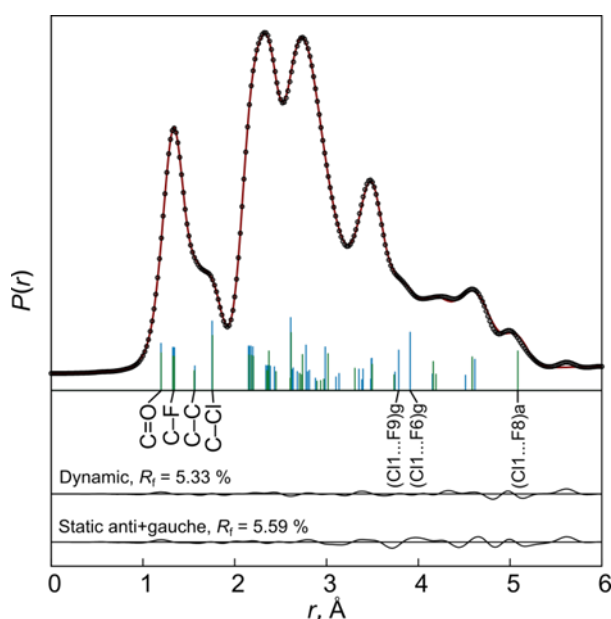
**Esquema 1.** Energía potencial utilizada en el modelo dinámico.

$$V = V_0 + \frac{V_1(1 - \cos(2\phi))}{2} + \frac{V_2(1 - \cos(2\phi))}{2} + \frac{V_3(1 - \cos(3\phi))}{2}$$

$\phi$  corresponde al ángulo diedro  $\phi(\text{CC-CCl})$

El refinamiento del modelo dinámico presentó un mejor acuerdo con los datos experimentales ( $R_f = 5,33\%$ ). Sin embargo, la función de energía potencial refinada no pudo ser determinada con gran precisión. Los parámetros geométricos refinados se presentan en la Tabla 2.

Las coordenadas cartesianas de ambos conformeros, *gauche* y *anti*, obtenidas mediante el refinamiento de los datos obtenidos de los experimentos de DEG están listadas en las Tablas S7 y S8, respectivamente. La Figura 5 presenta la función de distribución radial.



**Figura 5.** Función de distribución radial: datos experimentales (puntos) y modelo (línea continua) del CPFP. Las líneas verticales corresponden a distancias interatómicas de los conformeros *gauche* y *anti*.

**Tabla 2.** Parámetros experimentales, obtenidos de DEG, y teóricos correspondientes a los conformeros *gauche* y *anti* del CPFP<sup>a</sup>

Parámetros	<i>gauche</i>				<i>anti</i>			
	DEG		MP2		DEG		MP2	
	$r_g$	$r_e, \angle_e$	$r_e, \angle_e$	$r_e, \angle_e$	$r_g$	$r_e, \angle_e$	$r_e, \angle_e$	$r_e, \angle_e$
C=O	1,198(6)	1,193(6)	1,188	1,179	1,199(6)	1,195(6)	1,189	1,179
C(O)-Cl	1,755(5)	1,750(5)	1,739	1,770	1,759(5)	1,750(5)	1,742	1,774
(C-F) <sub>promedio</sub>	1,334(1)	1,327(1)	1,331	1,339	1,334(1)	1,328(1)	1,332	1,339
C(O)-C	1,566(4)	1,555(4)	1,545	1,558	1,559(4)	1,548(4)	1,538	1,552
C-C	1,566(4)	1,554(4)	1,540	1,556	1,562(4)	1,551(4)	1,538	1,554
C(O)-C-C		113,9(8)	111,9	112,5		112,9(8)	112,9	113,4
Cl-C=O		123,5(9)	124,2	123,7		123,6(9)	124,2	123,7
C-C=O		123,0(13)	122,2	122,5		125,0(13)	124,7	124,9
C-C(O)-Cl		113,4(7)	113,6	113,8		111,4(7)	111,1	111,4
(C-C-F) <sub>promedio</sub>		108,9(1)	109,3	109,3		109,0(1)	109,2	109,2
(F-C-F) <sub>promedio</sub>		109,4(4)	109,1	108,9		109,5(4)	109,1	108,9
F-C(O)-C-C		70,0 <sup>b</sup>	87,8	90,3		180,0 <sup>b</sup>	180,0	180,0

<sup>a</sup> Distancias de enlace están en Å, ángulos en grados. Entre paréntesis está tres veces la desviación estándar obtenida del análisis de mínimos cuadrados. Ver información suplementaria para detalles del refinamiento de las estructuras de DEG. MP2 y B3LYP corresponden a los valores obtenidos con los cálculos MP2(full)/cc-pVTZ y B3LYP/cc-pVTZ, respectivamente.

<sup>b</sup> Valores en los pseudoconformeros correspondientes a los mínimos en la curva de energía potencial determinada para realizar el refinamiento de los datos obtenidos por DEG.

## 8.6 Conclusiones

Se logró llevar a cabo la síntesis del cloruro de perfluoropropanoilo y su aislamiento mediante la técnica de destilación trampa a trampa. Esta especie fue caracterizada mediante espectroscopia infrarroja en fase gaseosa. La contribución de dos conformaciones (*gauche* y *anti*) en estos espectros resulta directa.

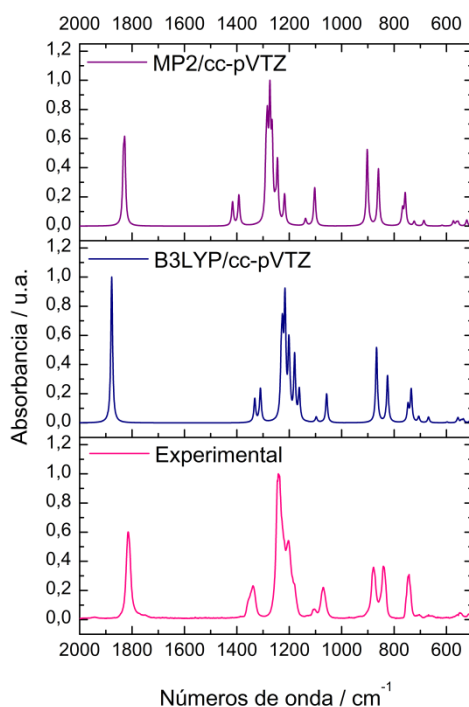
La determinación de la estructura de este compuesto en fase gaseosa mediante la técnica de difracción de electrones fue llevada a cabo utilizando un modelo estático y uno dinámico, presentado este último un mejor acuerdo con los datos experimentales.

Por último se estudió la evolución de los espectros FTIR en fase gaseosa en función de la temperatura. Mediante la utilización de la ecuación de Van't Hoff, fue posible la determinación de la entalpía de interconversión conformacional.

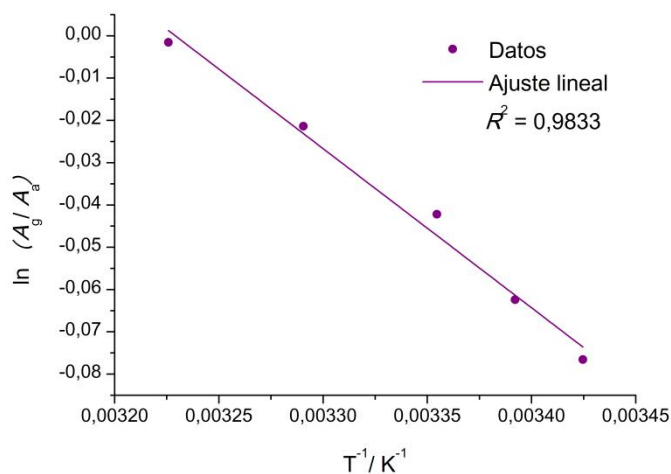




## 8.7 Información suplementaria

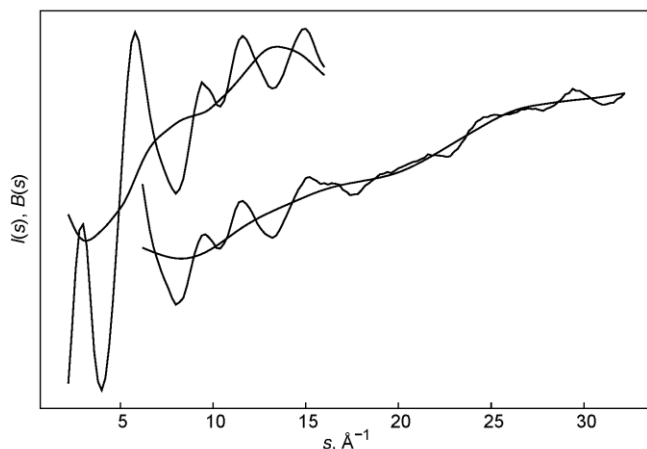


**Figura S1.** Espectros IR experimental (abajo) y calculados con las aproximaciones B3LYP/cc-pVTZ (medio) y MP2/cc-pVTZ (arriba) del CPFP. Los espectros teóricos corresponden a una mezcla de conformeros cuyas poblaciones corresponden a las citadas en la Tabla 1.

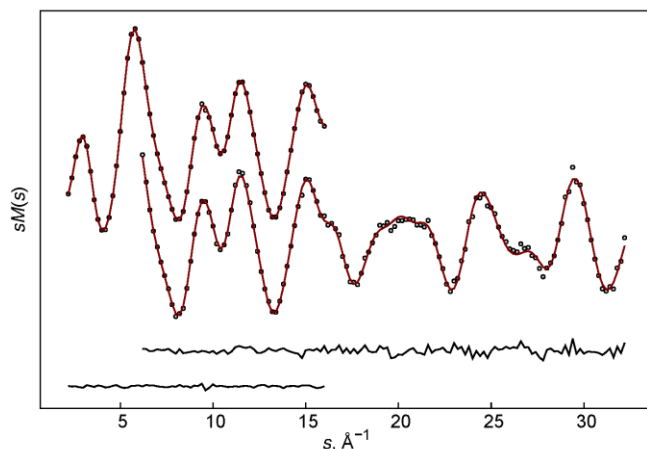


**Figura S2.** Datos experimentales (puntos) y el correspondiente ajuste lineal (línea continua) del  $\ln(A_g/A_a)$  vs  $1/T$ . Pendiente: -376,30, Ordenada al origen: 1,22,  $R^2$ : 0,9833.

**Figura S2.** Datos experimentales (puntos) y el correspondiente ajuste lineal (línea continua) del  $\ln(A_g/A_a)$  vs  $1/T$ . Pendiente: -376,30, Ordenada al origen: 1,22, R2: 0,9833.



**Figura S3.** Curvas de intensidad total y líneas de base del CPFP para distancias aguja-plato cortas y largas.



**Figura S4.** Curvas de intensidad molecular del CPFP experimental (puntos) y modeladas (líneas) para distancias aguja-plato cortas y largas. Abajo se muestran las curvas diferencia.

**Tabla S1.** Comparación entre bandas vibracionales experimentales y teóricas y sus asignaciones propuestas

Experimental		MP2/cc-pVTZ						Asignación propuesta
FTIR		<i>gauche</i>		<i>anti</i>				
Fase gaseosa		58%		42%				
$\nu$	Int Rel	$\nu$	Int	$\nu$	Int	Sim		
1815	0,60	1828	35	1833	28	A'	$\nu(\text{C}=\text{O})$	
1338	0,23	1392	16	1416	13	A'	$\nu(\text{C3}-\text{C4})$	
1239	1,00	1289	24	1279	6	A'	$\nu(\text{C2}-\text{C3})$	
		1274	58	1284	42	A''	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$	
		1253	5				$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2)$	
				1265	42	A'	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$	
1202	0,54	1245	31					
				1218	16	A''	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2)$	

1104	0,06			1138	4	A'	$\nu_s(\text{CF}_2)$
1070	0,22	1103	20				
879	0,35	902	39				$\nu(\text{CCI})$
840	0,36			860	31	A'	
744	0,29	768	8	758	17	A'	$\nu_s(\text{CF}_3)$
704	0,02	723	2	723	<1	A''	$\delta_{\text{wagg}}(\text{COCl})$
669	0,02			686	3	A'	$\delta_{\text{sciss}}(\text{CF}_2)$
		617	<1	595	<1	A''	$\delta_{\text{sciss}}(\text{CF}_3)$
		574	2	556,0	2	A'	
		562	1				$\delta_{\text{sciss}}(\text{CF}_2)$
		523	2	522,0	1	A'	$\delta_{\text{sciss}}(\text{COCl})$
		478	2	426,0	<1	A''	$\delta_{\text{twist}}(\text{CF}_3)$
		382	<1	408,0	<1	A'	$\delta(\text{CCO})$
		368	<1	360,0	<1	A'	$\delta_{\text{wagg}}(\text{CF}_3)$
		326	<1				$\delta_{\text{twist}}(\text{CF}_2)$
				307,0	<1	A'	$\delta_{\text{wagg}}(\text{CF}_2)$
		287	1				
				247,0	<1	A''	$\delta_{\text{twist}}(\text{CF}_2)$
		226	<1	236,0	<1	A'	$\delta(\text{CCCl})$
		210	<1	216,0	<1	A''	$\delta_{\text{rock}}(\text{CF}_2)$
		140	<1	142,0	<1	A'	$\delta(\text{CCC})$
		69	<1	95,0	<1	A''	$\delta_{\text{rock}}(\text{CF}_3)$
		29	<1	39,0	<1	A''	$\tau(\text{CIC2-C3O})$

**Tabla S2.** Diseño experimental de DEG

Parámetros	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$	
Disposición de la cámara	Corta	Larga
Distancia aguja-plato, mm	250,0	500,0
Voltaje de aceleración, kV	60	60
Corriente de electrones, <sup>a</sup> $\mu\text{A}$	1,0	0,9
Longitud de onda del haz de electrones, <sup>ab</sup> Å	0,048626	0,048518
Temperatura de la aguja, <sup>a</sup> K	273	277
Temperatura de la muestra, <sup>a</sup> K	224	240
Presión en la cámara, <sup>ac</sup> mbar	$1 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-6}$
Presión de vapor residual, <sup>a</sup> mbar	$2 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$
Tiempo de exposición, <sup>a</sup> s	13	10
Rango $s$ , Å <sup>-1</sup>	6,2 – 32,2	2,2 – 16,0
Números de puntos de inflexión <sup>d</sup>	4	4

<sup>a</sup> Valores promedio.

<sup>b</sup> Determinado de las medidas de los patrones de difracción de  $\text{C}_6\text{H}_6$  realizadas en el mismo experimento.

<sup>c</sup> Durante la medida.

<sup>d</sup> Número de puntos de inflexión en las líneas de base (Figura S3).

**Tabla S3.** Matriz-Z utilizada en el programa UNEX para el refinamiento del confórmero *gauche* del CPFP

1	Cl						
2	C	1	Bcc1				
3	C	2	Bcc1	1	Acccl		
4	C	3	Bcc2	2	Accc	1	D1

5	O	2	Bco	1	Aoccl	3	D2	
6	F	3	Bcf1	2	Accf1	4	Accf2	1
7	F	3	Bcf2	2	Accf3	4	Accf4	-1
8	F	4	Bcf3	3	Accf5	2	D5	
9	F	4	Bcf4	3	Accf6	8	Afcf1	-1
10	F	4	Bcf5	3	Accf7	8	Afcf2	1
Variables:								
Bocl			1.7469538					1
Bcc1			1.55520433					2
Bcc2			1.55422759					2
Bco			1.19343834					3
Bcf1			1.33027867					4
Bcf2			1.33781638					4
Bcf3			1.32044876					4
Bcf4			1.32711378					4
Bcf5			1.320111					4
Acccl			113.4381903					5
Accc			113.8535068					6
Aoccl			123.5146636					7
Accf1			107.4982297					8
Accf2			107.4519118					8
Accf3			109.3388141					8
Accf4			108.2202593					8
Accf5			109.2536182					8
Accf6			109.1342251					8
Afcf1			108.7145203					8
Accf7			111.1433948					8
Afcf2			108.4614173					8
D1			70.00001674					-1
D2			-179.6558875					
D5			168.7308459					

**Tabla S4.** Matriz-Z utilizada en el programa UNEX para el refinamiento del confórmero *anti* del CPFP

1	Cl							
2	C	1	Bocl					
3	C	2	Bcc1	1	Acccl			
4	C	3	Bcc2	2	Accc	1	D1	
5	O	2	Bco	1	Aoccl	3	D2	
6	F	3	Bcf1	2	Accf1	4	Accf2	1
7	F	3	Bcf2	2	Accf3	4	Accf4	-1
8	F	4	Bcf3	3	Accf5	2	D5	
9	F	4	Bcf4	3	Accf6	8	Afcf1	-1
10	F	4	Bcf5	3	Accf7	8	Afcf2	1
Variables:								
Bocl			1.749652					1
Bcc1			1.548391					2
Bcc2			1.550747					2

Bco	1.194581	3
Bcf1	1.335928	4
Bcf2	1.336124	4
Bcf3	1.323683	4
Bcf4	1.321404	4
Bcf5	1.321346	4
Acccl	111.3789	5
Accc	112.912	6
Aoccl	123.6499	7
Accf1	108.8991	8
Accf2	107.8729	8
Accf3	108.8458	8
Accf4	107.8814	8
Accf5	108.7485	8
Accf6	110.2115	8
Afcf1	108.4736	8
Accf7	110.2151	8
Afcf2	108.475	8
D1	179.9999	-1
D2	179.9908	
D5	179.9918	

**Tabla S5.** Distancias interatómicas ( $r_a$ ), amplitudes medias cuadradas ( $I$ ) y correcciones vibracionales (corr) para la geometría de equilibrio en el modelo optimizado de DEG del conformero *anti* del CPFP<sup>a</sup>

At1	At2	$r_a$	$I$	corr	Grupo
Cl1	C2	1,754454	0,041598	-0,007500	100
C2	C3	1,565104	0,042230	-0,009900	100
C2	O5	1,196938	0,028707	-0,003500	100
C3	C4	1,565328	0,040886	-0,011100	100
C3	F6	1,336279	0,035508	-0,006000	100
C3	F7	1,343316	0,035508	-0,005500	100
C4	F8	1,326249	0,035271	-0,005800	100
C4	F9	1,332514	0,035429	-0,005400	100
C4	F10	1,325711	0,035508	-0,005600	100
Cl1	C3	2,777277	0,063452	-0,014700	110
Cl1	C4	3,397841	0,132677	-0,033700	120
Cl1	O5	2,609451	0,052768	-0,005900	110
Cl1	F6	3,911827	0,074344	-0,010600	120
Cl1	F7	2,987148	0,099219	-0,007600	110
Cl1	F8	4,618170	0,137460	-0,027100	130
Cl1	F9	3,787819	0,106777	-0,045700	130
Cl1	F10	3,137062	0,250462	-0,032300	120
C2	C4	2,625622	0,067911	-0,020000	110
C2	F6	2,340454	0,060386	-0,009700	110
C2	F7	2,373556	0,060572	-0,010000	110
C2	F8	3,746361	0,081173	-0,016500	120
C2	F9	2,879563	0,121423	-0,023600	110

C2	F10	3,104064	0,109717	-0,020800	110
C3	O5	2,431732	0,056577	-0,009500	110
C3	F8	2,360711	0,060665	-0,012800	110
C3	F9	2,364992	0,061965	-0,013600	110
C3	F10	2,387445	0,061780	-0,012900	110
C4	O5	3,481828	0,115658	-0,011300	120
C4	F6	2,341850	0,061129	-0,012600	110
C4	F7	2,358208	0,061501	-0,011800	110
O5	F6	2,636651	0,088907	-0,011500	110
O5	F7	3,353486	0,093825	-0,009300	120
O5	F8	4,514038	0,130812	-0,005400	130
O5	F9	3,385693	0,182645	-0,011800	110
O5	F10	4,155571	0,121144	-0,013800	120
F6	F7	2,198111	0,052211	-0,006400	110
F6	F8	2,627751	0,109160	-0,014700	110
F6	F9	2,793993	0,120308	-0,011500	110
F6	F10	3,489171	0,071433	-0,010600	120
F7	F8	2,812858	0,111203	-0,009900	110
F7	F9	3,494071	0,070537	-0,010300	120
F7	F10	2,682195	0,119379	-0,013400	110
F8	F9	2,158588	0,051560	-0,007000	110
F8	F10	2,149890	0,051468	-0,007400	110
F9	F10	2,176295	0,051468	-0,006600	110

<sup>a</sup> Todos los valores están en Å; las correcciones fueron calculadas utilizando el programa SHRINK. Las amplitudes fueron refinadas en grupos multiplicando los factores de escala (uno por grupo), los cuales fueron tratados como parámetros independientes.

**Tabla S6.** Distancias interatómicas ( $r_a$ ), amplitudes medias cuadradas ( $I$ ) y correcciones vibracionales (corr) para la geometría de equilibrio en el modelo optimizado de DEG del confórmero *anti* del CPFP<sup>a</sup>

At1	At2	$r_a$	$I$	corr	Grupo
Cl1	C2	1,757652	0,041835	-0,008000	100
C2	C3	1,55829100	0,04167700	-0,009900	100
C2	O5	1,197881	0,02870700	-0,003300	100
C3	C4	1,561247	0,04041100	-0,010500	100
C3	F6	1,341727	0,03574500	-0,005800	100
C3	F7	1,341924	0,035745	-0,005800	100
C4	F8	1,329483	0,035508	-0,005800	100
C4	F9	1,327104	0,03535	-0,005700	100
C4	F10	1,327046	0,03535	-0,005700	100
Cl1	C3	2,738426	0,063731	-0,011900	110
Cl1	C4	4,162601	0,078934	-0,023400	120
Cl1	O5	2,614568	0,053047	-0,006000	110
Cl1	F6	3,017586	0,112635	-0,006900	120
Cl1	F7	3,016972	0,093459	-0,006900	110
Cl1	F8	5,085354	0,08714	-0,019400	130
Cl1	F9	4,588405	0,102482	-0,028300	130
Cl1	F10	4,588521	0,112187	-0,028300	120
C2	C4	2,604314	0,064381	-0,021300	110

C2	F6	2,359141	0,062244	-0,009200	110
C2	F7	2,35852	0,062244	-0,009200	110
C2	F8	3,737936	0,076359	-0,018800	120
C2	F9	2,970395	0,105072	-0,024100	110
C2	F10	2,970547	0,105072	-0,024100	110
C3	O5	2,449713	0,056577	-0,011500	110
C3	F8	2,35209	0,0602	-0,011900	110
C3	F9	2,372215	0,061501	-0,012800	110
C3	F10	2,372221	0,061501	-0,012800	110
C4	O5	2,896809	0,112299	-0,024600	120
C4	F6	2,34771	0,060665	-0,010800	110
C4	F7	2,347987	0,060665	-0,010800	110
O5	F6	3,310403	0,072185	-0,010100	110
O5	F7	3,309565	0,086996	-0,010100	120
O5	F8	4,192601	0,097777	-0,020600	130
O5	F9	2,936447	0,158955	-0,026100	110
O5	F10	2,936567	0,191569	-0,026100	120
F6	F7	2,202375	0,052954	-0,007900	110
F6	F8	2,706446	0,104886	-0,010300	110
F6	F9	2,72775	0,113619	-0,010800	110
F6	F10	3,496309	0,069529	-0,010700	120
F7	F8	2,707384	0,104886	-0,010300	110
F7	F9	3,496607	0,069529	-0,010700	120
F7	F10	2,727396	0,113619	-0,010800	110
F8	F9	2,153628	0,051375	-0,007300	110
F8	F10	2,1536	0,051375	-0,007300	110
F9	F10	2,180582	0,051653	-0,007100	110

<sup>a</sup> Todos los valores están en Å; las correcciones fueron calculadas utilizando el programa SHRINK. Las amplitudes fueron refinadas en grupos multiplicando los factores de escala (uno por grupo), los cuales fueron tratados como parámetros independientes.

**Tabla S7.** Coordenadas cartesianas (Å) del confórmero *gauche* del CPFP en el modelo optimizado de DEG

N	Átomo	Masa	x	y	z
1	Cl	34,96885271	-2,117977554858	0,922407971264	-0,098141697643
2	C	12,00000000	-1,233444407763	-0,542071326457	0,255056636549
3	C	12,00000000	0,178867723501	-0,583689820539	-0,394791689557
4	C	12,00000000	1,190603347490	0,413383536362	0,235969070155
5	O	15,99491462	-1,668543088631	-1,429645505097	0,923784005066
6	F	18,99840320	0,664289445623	-1,809636141904	-0,218545559619
7	F	18,99840320	0,074772169351	-0,304974348580	-1,699105486591
8	F	18,99840320	2,404578320001	0,139532593728	-0,205455149831
9	F	18,99840320	1,175387233549	0,272176793985	1,555461441693
10	F	18,99840320	0,898207585507	1,658688999506	-0,090239584398

**Tabla S8.** Coordenadas cartesianas (Å) del confórmero *anti* del CPFP en el modelo optimizado de DEG

N	Átomo	Masa	x	y	z
1	Cl	34,96885271	-2,675853393523	0,103405868758	-0,000205643368

2	C	12,00000000	-1,082981622623	-0,620501336444	-0,000179339770
3	C	12,00000000	0,027435649575	0,458613081913	-0,000052437148
4	C	12,00000000	1,455887134734	-0,144996027925	-0,000022714590
5	O	15,99491462	-0,891791628490	-1,799683794656	-0,000091321675
6	F	18,99840320	-0,099876014042	1,210629894493	-1,096849924765
7	F	18,99840320	-0,100641928246	1,209564042052	1,097624615749
8	F	18,99840320	2,335675096804	0,843998211211	-0,000092613785
9	F	18,99840320	1,643978327298	-0,872802453064	-1,086773736346
10	F	18,99840320	1,644033988020	-0,872713881041	1,086707800042



## 8.8 Referencias

---

- 1 Saunders, J. H.; Slocombe, R. J.; Hardy, E. E. The Preparation of  $\alpha$ -Trifluoro-p-phenylacetophenone. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 752–752.
- 2 Berrueta Martínez, Y.; Reuter, C. G.; Vishnevskiy, Y. V.; Bava, Y. B.; Picone, L. A.; Romano, R. M.; Stammer, H. G.; Neumann, B.; Mitzel, N. W.; Della Védova, C. O. Structural Analysis of Perfluoropropanoyl Fluoride in the Gas, Liquid and Solid Phases. *J. Phys. Chem. A*. **2016**, *120*, 2420-2430.
- 3 Vishnevskiy, Yu. V. The initial processing of the gas electron diffraction data: An improved method for obtaining intensity curves from diffraction patterns. *J. Mol. Struct.* **2007**, *833*, 30–4.
- 4 Vishnevskiy, Yu. V. The initial processing of the gas electron diffraction data: New method for simultaneous determination of the sector function and electron wavelength from gas standard data. *J. Mol. Struct.* **2007**, *871*, 24–32.
- 5 Vishnevskiy, Yu. V. <http://unexporg.org>, **2015**.



# 9

## $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Br}$ y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{I}$

---

### 9.1 Resumen

El bromuro de perfluoropropanoilo,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Br}$  (BPFP), y el yoduro de perfluoropropanoilo,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{I}$  (IPFP), fueron sintetizados, aislados y estudiados computacionalmente y mediante la técnica de espectroscopia infrarroja en fase gaseosa.

La población relativa *anti/gauche* de los diferentes halogenuros de perfluoropropanoilo estudiados en este trabajo

La dependencia de la frecuencia del estiramiento carbonílico en función del átomo de halógeno sustituido al grupo  $\text{C}=\text{O}$  es discutida en este capítulo.

### 9.2 Síntesis

La síntesis del bromuro de perfluoropropanoilo,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Br}$  (BPFP), se realizó mezclando fluoruro de perfluoropropanoilo,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ , (5,00 mmol) y bromuro de litio,  $\text{LiBr}$ , (10,00 mmol), durante dos horas a  $250^\circ\text{C}$ .

La preparación del yoduro de perfluoropropanoilo,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{I}$  (IPFP), se llevó a cabo mediante la reacción entre fluoruro de perfluoropropanoilo, (2,49 mmol) e yoduro de litio,  $\text{LiI}$ , (9,03 mmol) a  $120^\circ\text{C}$  durante dos horas.

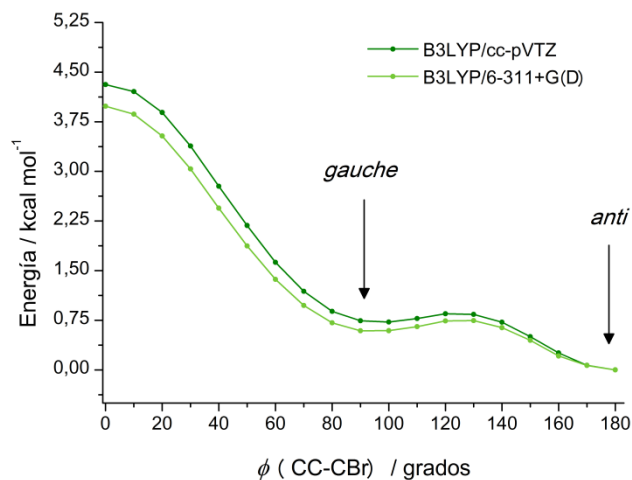
Ambos productos fueron luego purificados mediante la técnica de destilación trampa a trampa y caracterizados mediante espectroscopia infrarroja en fase gaseosa.

Las dos síntesis fueron realizadas de acuerdo a los procedimientos reportados en la literatura.<sup>1</sup> En ambos casos los experimentos se realizaron en un balón de 2 litros con llave Young. Los  $120$  y  $250^\circ\text{C}$  fueron alcanzados con un baño de glicerina y un baño de arena, respectivamente. Las sales de litio se mantuvieron bajo una atmósfera de nitrógeno y fueron calentadas al vacío durante tres horas a  $60^\circ\text{C}$  antes de ser utilizadas en cada reacción.

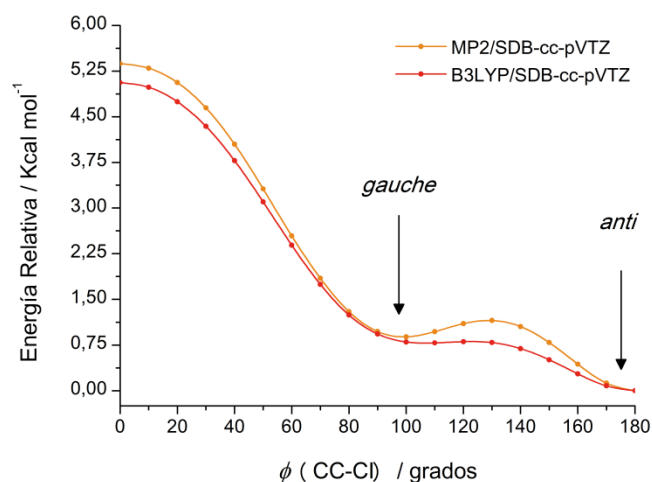
### 9.3 Cálculos químico cuánticos

Las curvas de energía potencial en función del ángulo diedro  $\phi(\text{CC}-\text{CX})$ ,  $\text{X} = \text{Br}$  e  $\text{I}$ , fueron calculadas para ambos compuestos (BPFP e IPFP) utilizando las aproximaciones B3LYP/6-311+G(D) y B3LYP/cc-pVTZ, para el BPFP y, B3LYP/SDB-cc-pVTZ y MP2/SDB-cc-pVTZ, para el IPFP (Figuras 1 y 2).

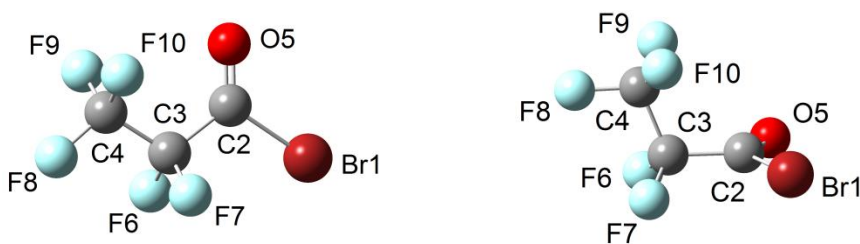
Las estructuras de los mínimos de estas curvas, localizados a 100 (aproximadamente) y 180°, correspondientes a los conformeros *gauche* y *anti*, respectivamente, fueron luego optimizadas utilizando los mismos niveles de aproximación antes descritos (Figuras 3 y 4).



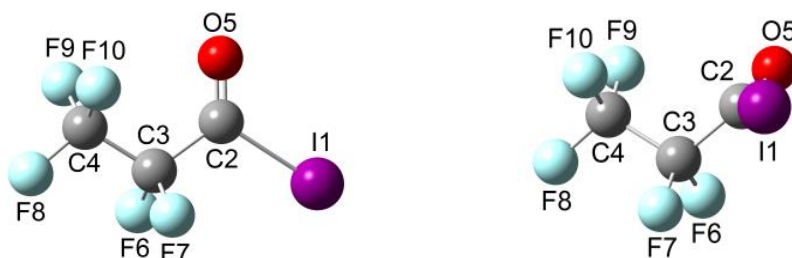
**Figura 1.** Curva de energía potencial en función del ángulo diedro  $\phi(\text{CC-CBr})$  del BPFP.



**Figura 2.** Curva de energía potencial en función del ángulo diedro  $\phi(\text{CC-Cl})$  del IPFP.



**Figura 3.** Estructuras optimizadas de los conformeros *anti* (izquierda) y *gauche* (derecha) del BPFP.



**Figura 4.** Estructuras optimizadas de los conformeros *anti* (izquierda) y *gauche* (derecha) del FPFP.

Las Tablas 1 y 2 comparan la energía relativa total, la energía libre de Gibbs, el ángulo diedro  $\phi(\text{CC-CCX})$ ,  $X = \text{Br}$  e  $\text{I}$ , y el porcentaje de la población del conformero *gauche* del BPFB e IPFP, respectivamente. La doble degeneración de los conformeros *gauche*, originada por cuestiones de simetría, fue considerada para calcular las poblaciones de estos conformeros para ambos compuestos.

**Tabla 1.** Energías totales ( $\Delta E$ ) y libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) relativas, en  $\text{Kcal mol}^{-1}$ , población y ángulo diedro  $\phi(\text{CC-CBr})$  calculado para el conformero *gauche* del BPFP

Aproximación	$\Delta E^a$	$\Delta G^b$	% $X^c$	$\phi(\text{CC-CBr})$
B3LYP/6-311+G(D)	0,56	0,22	57,9	-91,6
B3LYP/cc-pVTZ	0,68	0,29	54,9	97,6°

<sup>a</sup> $\Delta E = E_{\text{gauche}} - E_{\text{anti}}$ , <sup>b</sup> $\Delta G = G_{\text{gauche}} - G_{\text{anti}}$ , <sup>c</sup>Abundancia relativa del conformero *gauche* calculada utilizando la distribución de Boltzmann a 298 K.

**Tabla 2.** Energías totales ( $\Delta E$ ) y libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) relativas, en  $\text{Kcal mol}^{-1}$ , población y ángulo diedro  $\phi(\text{CC-CI})$  calculado para el conformero *gauche* del IPFP

Aproximación	$\Delta E^a$	$\Delta G^b$	% $X^c$	$\phi(\text{CC-CI})$
B3LYP/SDB-cc-pVTZ	0,74	0,33	53,5	106,7°
MP2/SDB-cc-pVTZ	0,84	0,59	42,2	99,0°

<sup>a</sup> $\Delta E = E_{\text{gauche}} - E_{\text{anti}}$ , <sup>b</sup> $\Delta G = G_{\text{gauche}} - G_{\text{anti}}$ , <sup>c</sup>Abundancia relativa del conformero *gauche* calculada utilizando la distribución de Boltzmann a 298 K.

### 9.3.1 Estudio conformacional de los halogenuros de perfluoropropanoilo

De forma análoga al CPFP, y contrariamente a lo que ocurre en el caso del FPFP, para el BPFP y el IPFP, el conformero *anti* es más estable que el conformero *gauche*.<sup>2</sup>

En los casos del CPFP y BPFP, la doble degeneración del conformero *gauche*, resulta en la predominación de esta especie, pese a no ser ésta la más estable. Por otra parte, la población conformacional estimada para el IPFP denota una clara dependencia con el método computacional empleado, siendo el conformero *gauche* más abundante que el *anti* cuando se utiliza la aproximación B3LYP/SDB-cc-pVTZ, y viceversa cuando se utiliza el método MP2/SDB-cc-pVTZ.

De esta forma, el comportamiento conformacional de los halogenuros de perfluoropropanoilo resulta bastante claro: a medida que aumenta el tamaño del halógeno aumenta la proporción del conformero *anti*.

### 9.3.1.1 El rol de la deslocalización electrónica

Con el objetivo de comprender el comportamiento conformacional de los halogenuros de perfluoropropanoilo, se llevaron a cabo cálculos químico-cuánticos utilizando la aproximación NBO B3LYP/6-31G para las especies FPFP, CPFP y BPFP, y, NBO B3LYP/gen para el IPFP. En los mismos se eliminó la deslocalización electrónica, borrando todos los orbitales NBOs que admiten la deslocalización electrónica (orbitales anti-enlazantes), obteniendo una función de onda totalmente localizada (L) con todos los orbitales naturales de enlace (NBOs) doblemente ocupados.

La diferencia (*anti-gauche*) de las contribuciones energéticas total, localizada (L), y no-localizada (NL) están listadas en la Tabla 3. En todos los casos el factor localizante favorece al conformero *anti*, mientras que el factor no-localizante favorece al conformero *gauche*.

**Tabla 3.** Contribuciones energéticas (*anti* menos *gauche*) total, localizada (L) y no-localizada (NL) para las especies moleculares FPFP, CPFP, BPFP e IPFP (kcal mol<sup>-1</sup>)

Contribución	FPFP	CPFP	BPFP	IPFP
$\Delta E(\text{total})$	0,48	-0,29	-1,21	-0,84
$\Delta E(\text{L})$	-4,03	-2,64	-2,40	-3,26
$\Delta E(\text{NL})$	4,51	2,35	1,19	2,41

Como fue desarrollado en el capítulo correspondiente, en el caso del FPFP el factor deslocalizante es mayor que el localizante lo que explica la menor energía del conformero *gauche* con respecto al *anti*. Este hecho se revierte para los demás compuestos de la familia de los halogenuros de perfluoropropanoilo, lo que implica que el factor deslocalizante no es lo suficientemente importante como favorecer la estabilidad del conformero *gauche* sobre el *anti*.

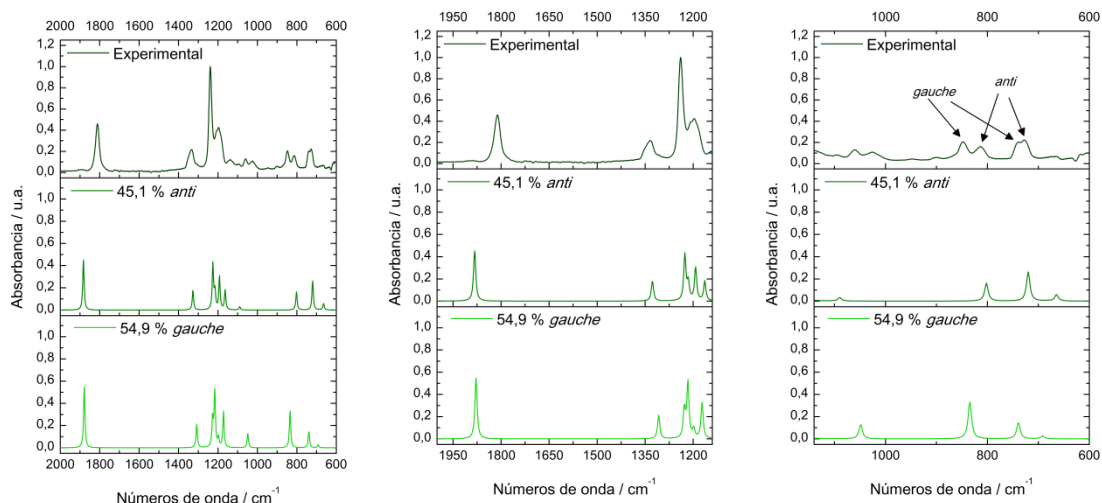
El valor de  $\Delta E(\text{total})$  es equivalente a  $|\Delta E(\text{NL})| - |\Delta E(\text{L})|$ , por lo que se puede interpretar como un parámetro que establece la superación del factor deslocalizante sobre el localizante. En este sentido, se puede establecer que el comportamiento general en los halogenuros de perfluoropropanoilo radica en que el factor deslocalizante va perdiendo importancia a medida que aumenta el tamaño del halógeno, lo que se corresponde con el aumento de la proporción del conformero *anti*.

Como es de esperarse, a medida que aumenta el tamaño del halógeno, el efecto estérico se ve incrementado, lo que desestabiliza al conformero *gauche*.

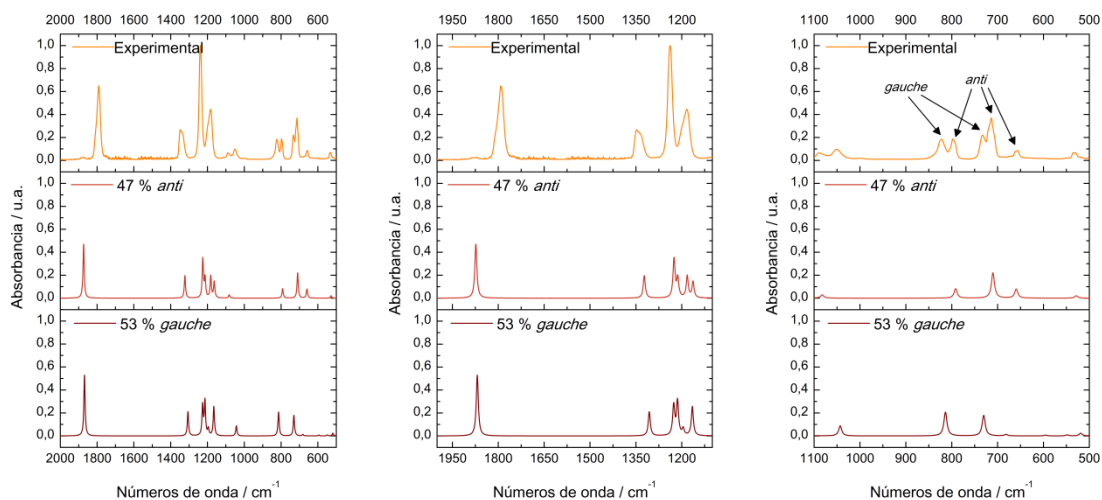
## 9.4 Espectros FTIR

Los espectros FTIR experimentales del BPFP e IPFP adquiridos en fase gaseosa, se presentan en comparación con los espectros calculados para ambas conformaciones en las Figuras 5 y 6, respectivamente. Como puede observarse en estas figuras, las contribuciones de los conformeros *gauche* y *anti* son claramente observables en ambos casos.

La asignación de los modos normales vibracionales del BPFP e IPFP está desarrollada en las Tablas S1 y S2, respectivamente. En el caso del BPFP, las frecuencias vibracionales calculadas fueron corregidas utilizando el factor de corrección recomendado en la bibliografía (0,965 para B3LYP/cc-pVTZ).<sup>3</sup>



**Figura 5.** Espectros FTIR del BPFP de la fase gaseosa (arriba), espectros IR calculados (B3LYP/SDB-cc-pVTZ) para el conformero *anti* (medio) y para el conformero *gauche* (abajo). La población de cada rotámero fue tomada en cuenta para el cálculo de los espectros. Espectros comprendidos entre 2000 y 600  $\text{cm}^{-1}$  (izquierda), entre 2000 y 1140  $\text{cm}^{-1}$  (medio) y entre 1140 y 600  $\text{cm}^{-1}$  (derecha).

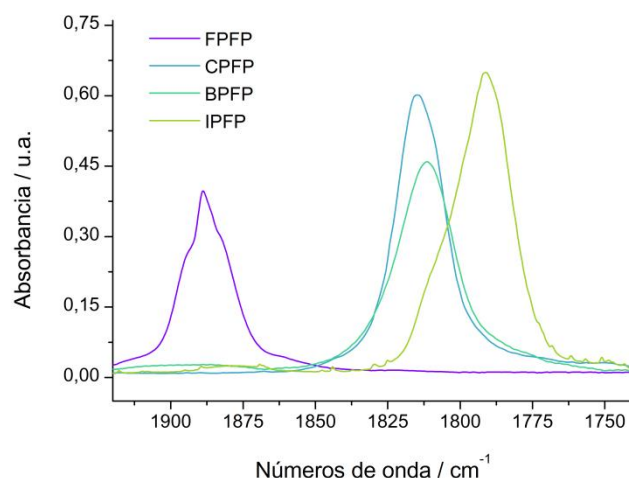


**Figura 6.** Espectros FTIR del IPFP de la fase gaseosa (arriba), espectros IR calculados (B3LYP/SDB-cc-pVTZ) para el conformero *anti* (medio) y para el conformero *gauche* (abajo). La población de cada rotámero fue tomada en cuenta para el cálculo de los espectros. Espectros comprendidos entre 2000 y 500  $\text{cm}^{-1}$  (izquierda), entre 2000 y 1140  $\text{cm}^{-1}$  (medio) y entre 1140 y 500  $\text{cm}^{-1}$  (derecha).

#### 9.4.1 Estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$ en los halogenuros de perfluoropropanoilo

La Figura 7 presenta las bandas carbonílicas de los espectros FTIR correspondientes a los diferentes halogenuros de perfluoropropanoilo estudiados en este trabajo. En esta figura, todos los espectros FTIR están normalizados con respecto a la señal de mayor intensidad.

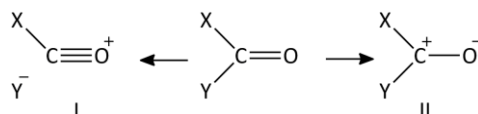
Como puede verse en esta figura, la posición de las bandas correspondientes al estiramiento carbonílico depende de qué átomo halógeno se encuentra sustituido al grupo C=O. Este fenómeno fue estudiado y reportado por Kagarise en 1955.<sup>4</sup>



**Figura 7.** Bandas correspondientes al estiramiento carbonílico de los diferentes halogenuros de perfluoropropanoilo ((FPFP, CPFP, BPFP e IPFP).

De acuerdo al estudio realizado por Kagarise, el enlace carbonílico en los halogenuros de perfluoropropanoilo puede adquirir un carácter de simple, doble o triple enlace, como se muestra en el Esquema 1. La estructura adoptada (I ó II) está determinada por la naturaleza atrayente/dadora de electrones de los sustituyentes X e Y. Si los sustituyentes X ó Y son fuertemente electronegativos intentarán atraer electrones del enlace carbonílicos mediante un efecto inductivo, lo que resultará en una gran contribución de la estructura (I), con un correspondiente aumento en la frecuencia del estiramiento carbonílico. Por otro lado, si X ó Y son dadores de electrones, el átomo de oxígeno ganará un electrón y el doble enlace carbonílico resultará debilitado debido a la contribución de la estructura (II).

**Esquema 1.** Estructuras adoptadas por el grupo carbonílico en función de sus sustituyentes.



De esta manera, el Esquema 1, explica el comportamiento hallado en la Figura 7. A medida que aumenta la electronegatividad de los sustituyentes halógeno, el enlace carbonílico manifiesta una mayor naturaleza de triple enlace, ergo, una mayor frecuencia de estiramiento C=O.

Al graficar la frecuencia del  $\nu(\text{C}=\text{O})$  en función de la suma de las electronegatividades de los sustituyentes del grupo carbonílico, en este caso la electronegatividad del halógeno correspondiente y la electronegatividad del grupo perfluroetilo, se puede encontrar una relación lineal entre ambos. La Figura 8 presenta esta tendencia.



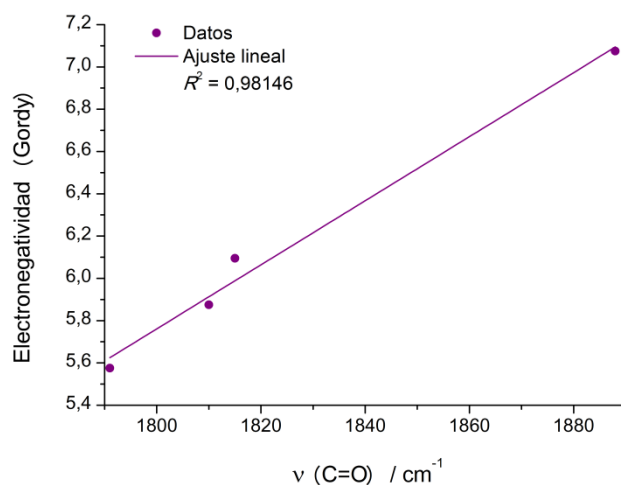


Figura 8. Suma de las electronegatividades de los sustituyentes al enlace carbonílico en función de las frecuencias vibracionales del estiramiento carbonílico en los diferentes halogenuros de perfluoropropanoilo.

Las electronegatividades utilizadas (C: 2,55, Br: 2,75, Cl: 2,97 y F: 3,95) son las reportadas por Gordy.<sup>5</sup> El Esquema 2 presenta la ecuación utilizada para calcular la electronegatividad del grupo perfluoroetilo.<sup>4</sup>

**Esquema 2.** Ecuación utilizada para calcular la electronegatividad efectiva del grupo perfluoroetilo ( $E_{PFE}$ ), donde  $E_C$ ,  $E_F$  y  $E_{PFM}$  corresponden a la electronegatividad del C, F y  $CF_3$  (3,20).

$$E_{PFE} = \frac{E_C}{2} + \frac{1}{6} (2 E_F + E_{PFM})$$

## 9.5 Estabilidad del BPFP e IPFP

### 9.5.1 BPFP

A los pocos minutos de estar expuesto a temperatura ambiente, el BPFP se descompone generando un sólido de color anaranjado. Este hecho hizo imposible el estudio de esta especie mediante la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa.

### 9.5.2 IPFP

El IPFP no presenta cambios físicos apreciables a simple vista cuando se encuentra a temperatura ambiente. Sin embargo, luego de estudiar esta especie mediante DEG, y de analizar los patrones de difracción obtenidos, se obtuvo un valor  $R$ -final de 9,1 % (utilizando un modelo dinámico) y de alrededor de 10 % (utilizando un modelo estático), lo que indica que el compuesto se habría descompuesto parcialmente durante las medidas. Esto resulta en la poca confiabilidad de los datos obtenidos por ello los mismos no son presentados en este trabajo.



## 9.6 Conclusiones

En este capítulo se presentó la síntesis de las especies moleculares  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Br}$  y  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{I}$ .

La coexistencia de dos conformaciones, *gauche* y *anti*, quedó evidenciada en los espectros infrarrojos en fase gaseosa en ambos casos. La dependencia de la frecuencia del estiramiento  $\nu(\text{C}=\text{O})$  con la electronegatividad de los sustituyentes del grupo carbonilo fue estudiada para los diferentes halogenuros de perfluoropropanoilo.

Se determinó una tendencia de aumento de la población del conformero *anti* a medida que aumenta el tamaño del halógeno sustituido al grupo perfluoropropanoilo, la cual fue estudiada en términos computacionales.

La poca estabilidad de estos compuestos no permitió completar el estudio estructural en fase gaseosa mediante la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa.



## 9.7 Información suplementaria

**Tabla S1.** Asignación de los modos normales vibracionales del BFPF

Experimental Fase gaseosa		B3LYP/cc-pVTZ				Asignación propuesta
		<i>gauche</i> 55 %		<i>anti</i> 45 %		
v	Int	v	Int	v	Int	
1811	0,56	1813	55	1817	45	v(C=O)
1334	0,37	1262	21	1281	18	v(C3–C4)
1239	1,00	1184	26	1183	40	v <sub>as</sub> (CF <sub>3</sub> )
	0,00	1174	50	1173	16	v <sub>as</sub> (CF <sub>3</sub> )
1197	0,54	1156	8			v <sub>as</sub> (CF <sub>2</sub> )
	0,00			1151	29	v(C2–C3)
1138	0,29	1131	32			
	0,00			1123	17	v <sub>as</sub> (CF <sub>2</sub> )
	0,00			1052	3	v <sub>s</sub> (CF <sub>2</sub> )
1025	0,28	1012	13			
848	0,36	805	33			
813	0,32			774	16	v(C–Br)
738	0,36	713	15			
726	0,37			695	26	v <sub>s</sub> (CF <sub>3</sub> )
670	0,24	668	3	659	<1	δ <sub>wagg</sub> (COBr)
	0,00			641	6	δ <sub>sciss</sub> (CF <sub>2</sub> )
		575	1	555	<1	δ <sub>sciss</sub> (CF <sub>3</sub> )
		532	2			δ <sub>sciss</sub> (CF <sub>2</sub> )
		510	2	511	2	δ <sub>sciss</sub> (CF <sub>3</sub> )
		478	1	435	1	δ <sub>sciss</sub> (COBr)
		387	1	397	<1	δ <sub>twist</sub> (CF <sub>3</sub> )
		346	0	348	<1	δ <sub>wagg</sub> (CF <sub>3</sub> )
		331	0	325	<1	δ <sub>sciss</sub> (CCO)
		271	0	278	1	δ <sub>wagg</sub> (CF <sub>2</sub> )
		267	2	228	<1	δ <sub>twist</sub> (CF <sub>2</sub> )
		208	0	200	1	δ <sub>twist</sub> (CF <sub>3</sub> )
		163	0	170	<1	δ <sub>sciss</sub> (CCBr)
		126	0	118	<1	δ <sub>sciss</sub> (CCC)
		52	0	76	<1	δ <sub>rock</sub> (CF <sub>3</sub> )
		17	0	27	<1	τ(IC2-C3O)

**Tabla S2.** Asignación de los modos normales vibracionales del IPFP

Experimental Fase gaseosa		MP2/SDB-cc-pVTZ				Asignación propuesta
		<i>gauche</i> 42 %		<i>anti</i> 58 %		
v	Int	v	Int	v	Int	
1791	0,64	1810	42	1820	58	v(C=O)
1341	0,24	1387	16	1406	28	v(C3-C4)
1238	1,00	1281	23	1283	53	v <sub>as</sub> (CF <sub>3</sub> )
		1273	34	1269	27	
		1251	4			v <sub>as</sub> (CF <sub>2</sub> )
				1246	28	v(C2-C3)
1183	0,44	1227	21			v <sub>as</sub> (CF <sub>2</sub> )
				1220	19	
1089	0,05			1124	4	v <sub>s</sub> (CF <sub>2</sub> )
1050	0,09	1086	12			
822	0,17	844	22			v(C-I)
798	0,18			816	14	
733	0,21	751	15			v <sub>s</sub> (CF <sub>3</sub> )
714	0,36			728	35	
		696	1	676	<1	δ <sub>wagg</sub> (COI)
659	0,07			677	10	δ <sub>sciss</sub> (CF <sub>2</sub> )
		613	<1	589	<1	δ <sub>sciss</sub> (CF <sub>3</sub> )
		562	1			δ <sub>sciss</sub> (CF <sub>2</sub> )
532	0,05	533	2	543	4	δ <sub>sciss</sub> (CF <sub>3</sub> )
		503	1	451,0	2	δ <sub>sciss</sub> (COI)
		404	1	423	<1	δ <sub>twist</sub> (CF <sub>3</sub> )
		369	<1	366,0	<1	δ <sub>wagg</sub> (CF <sub>3</sub> )
		332	<1	326,0	<1	δ <sub>sciss</sub> (CCO)
		285	<1	290,0	2	δ <sub>wagg</sub> (CF <sub>2</sub> )
		266	1	239,0	<1	δ <sub>twist</sub> (CF <sub>2</sub> )
		219	<1	212	1	δ <sub>twist</sub> (CF <sub>3</sub> )
		156	<1	160,0	<1	δ <sub>sciss</sub> (CCI)
		134	<1	117	<1	δ <sub>sciss</sub> (CCC)
		59	<1	94,0	<1	δ <sub>rock</sub> (CF <sub>3</sub> )
		25	<1	30,0	<1	τ(IC2-C3O)

## 9.8 Referencias

---

- 1 Fukaya, H.; Matsumoto, T.; Hayashi, E.; Hayakawa Y.; Abe T. Facile conversion of perfluoroacyl fluorides into other acyl halides. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1996**, *1*, 915–920.
- 2 Berrueta Martínez, Y.; Reuter, C. G., Vishnevskiy, Y. V.; Bava, Y. B.; Picone, L. A.; Romano, R. M.; Stammler, H. G.; Neumann, B.; Mitzel, N. W.; Della Védova, C. O. Structural Analysis of Perfluoropropanoyl Fluoride in the Gas, Liquid and Solid Phases. *J. Phys. Chem. A.* **2016**, *120*, 2420-2430.
- 3 NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101. Release 16a, August 2013, Editor: Russell D. Johnson III <http://cccbdb.nist.gov>.
- 4 Kagarise, R. E. Relation between the Electronegativities of Adjacent Substituents and the Stretching Frequency of the Carbonyl Group. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1377–1379.
- 5 Gordy, W. A Relation between Bond Force Constants, Bond Orders, Bond Lengths, and the Electronegativities of the Bonded Atoms. *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 305–320.





## Conclusiones - Parte 2

---

### **Estudio estructural**

El estudio estructural de diversas especies moleculares pudo ser llevado a cabo mediante las técnicas de difracción de electrones en fase gaseosa y de rayos X en la fase cristalina y cálculos computacionales. En los casos en los que se realizaron ambas medidas, las diferencias observadas en los parámetros geométricos entre ambos estados de agregación son prácticamente despreciables, si se consideran las diferencias de la naturaleza de los parámetros estudiados.

En la mayoría todos los casos, con excepción del  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ , los espectros infrarrojos en fase gaseosa evidenciaron la coexistencia de diversos confórmeros. La estabilidad conformacional pudo ser explicada mediante cálculos de tipo NBO: en algunos casos mediante la deslocalización electrónica y, en otros, mediante el impedimento estérico ocasionado por la cercanía de orbitales no enlazantes.



## Publicaciones derivadas de este trabajo hasta el presente

---

Berrueta Martínez, Y.; Reuter, C. G.; Vishnevskiy, Y.; V. Bava, Y. B.; Picone, L. A.; Romano, R. M.; Stammer, H. G.; Neumann, B.; Mitzel, N. W.; Della Védova C. O. Structural Analysis of Perfluoropropanoyl Fluoride in the Gas, Liquid and Solid Phases. *J. Phys. Chem. A*. **2016**, 120, 2420–2430.

Berrueta Martínez, Y.; Rodríguez Pirani, L. S.; Erben, M. F.; Roland, B.; Reuter, C. G.; Vishnevskiy, Y. V.; Stammer, H. G.; Mitzel, N. W.; Della Védova C. O. Study of Gas and Crystal Structures of Trichloromethyl Thiocyanate,  $\text{CCl}_3\text{SCN}$ . *ChemPhysChem*, **2016**, 17, 1463–1467.

Berrueta Martínez, Y.; Rodríguez Pirani, L. S.; Erben, M. F.; Roland, B.; Reuter, C. G.; Vishnevskiy, Y. V.; Stammer, H. G.; Mitzel, N. W.; Della Védova C. O. Gas and Crystal Structural Study of  $\text{CCl}_2\text{FSCN}$ . *J. Mol. Struct.* **2016**, aceptado.

Berrueta Martínez, Y.; Rodríguez Pirani, L. S.; Erben, M. F.; Reuter, C. G.; Vishnevskiy, Y. V.; Stammer, H. G.; Mitzel, N. W.; Della Védova C. O. Structure of Chloromethyl Thiocyanate,  $\text{CH}_2\text{ClSCN}$ , in Gas and Crystalline Phases. *PCCP*, **2015**, 17, 15805–15812.

Berrueta Martínez, Y.; B. Bava, Y.; F. Erben, M.; Cavasso Filho, R. L.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. Photoexcitation, Photoionization, and Photofragmentation of  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  Using Synchrotron Radiation between 13 and 720 eV. *J. Phys. Chem. A*. **2015**, 119, 1894–1905.